

**Komplexe mit *high-spin* Eisen(II)zentren in quadratisch  
planaren Siloxideinheiten – Modelle für Struktureinheiten in  
Zeolithen und Mineralien**

Dissertation

zur Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium

(Dr. rer. nat.)

im Fach Chemie

eingereicht an der

Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

der Humboldt-Universität zu Berlin

von

Dipl.-Chem. Denise Pinkert

Präsident der Humboldt-Universität zu Berlin

Prof. Dr.-Ing. Dr. Sabine Kunst

Dekan der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät

Prof. Dr. Elmar Kulke

Gutachter/innen:

1. Prof. Dr. Christian Limberg

2. Prof. Dr. Thomas Braun

Tag der mündlichen Prüfung: 08. März 2018



Die vorliegende Arbeit wurde unter der Betreuung von Prof. Dr. Christian Limberg in der Zeit von Oktober 2011 bis Dezember 2017 am Institut für Chemie der Mathematisch-Naturwissenschaftlichen Fakultät der Humboldt-Universität zu Berlin angefertigt.



**Für meine Familie**

## **Zusammenfassung**

Der Großteil der Erdkruste besteht aus Metalloxiden, wobei Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Eisenoxide die Hauptbestandteile sind. Waren Metalloxide in der Menschheitsgeschichte zunächst hauptsächlich als Pigmente und als Rohstoffe zur Metallgewinnung interessant, so wuchs ihre Bedeutung mit wachsendem chemischem Wissen. Die Mechanismen der Bildung und des Zerfalls von Metalloxiden sind sehr komplex und bisher kaum verstanden. Genau dieses Wissen wird aber benötigt, um Metalloxide mit bestimmten Eigenschaften herzustellen und nutzen zu können.

In dieser Arbeit werden daher einfache Silanole als molekulare Modelle für Silikate als Ligandvorläufer verwendet, um Eisensilanolatkomplexe zu synthetisieren. Die daraus erhaltenen Eisensilanolatkomplexe können als strukturelle Modelle für natürliche und synthetische Eisensilikate angesehen werden. Zur Aufklärung der Bildung von Eisensilikaten sowie der Struktur des aktiven Zentrums von eisenhaltigen Zeolithen werden diese Eisensilikate sowohl strukturell als auch spektroskopisch eingehend untersucht und mit den Ergebnissen von natürlichen und synthetischen Eisensilikaten verglichen. Die außergewöhnliche Kombination aus quadratisch planarer Koordination und high-spin Konfiguration der Eisen(II)ionen der in dieser Arbeit diskutierten entstehenden Komplexe entpuppt sich als charakteristisch für das aktive Zentrum von eisenhaltigen Zeolithen, weshalb die Eisensilanolatkomplexe in dieser Arbeit als gute strukturelle Modelle solcher angesehen werden können.

## **Abstract**

The main part of the earth's crust consists of metal oxides with silica, alumina and iron oxide as major constituents. Metal oxides were used as pigments and as raw material for metal production, but with increasing chemical knowledge their importance grew. The mechanism of formation and decomposition is complex and still rarely understood. But this knowledge is needed, to synthesize and use metal oxides with distinct properties.

In this work simple silanols as molecular models for silicates are used as ligand precursors to synthesize iron silanolate complexes. Those complexes can be considered as structural models for natural and synthetic iron silicates. To understand the mechanism of formation of iron silicates and also the structure of the active centre of iron containing zeolites, those iron complexes are analysed structurally and spectroscopically. The results are compared to those of natural and synthetic iron silicates. The extraordinary combination of square planar coordination and high-spin configuration of the iron(II) ion in the discussed iron complexes turns out to be characteristic for the active centre of iron containing zeolites, thus making the resulting complexes good structural models for the active centre of iron containing zeolites.





## Inhaltsverzeichnis

|          |  |           |
|----------|--|-----------|
| <b>1</b> | <b>Einleitung und Kenntnisstand</b>  | <b>1</b>  |
| 1.1      | Die Bedeutung von Metalloxiden in Natur und Technik  | 1         |
| 1.2      | Natürliche Eisensilikate   | 2         |
| 1.3      | Natürliche und synthetische Zeolithe und ihre Anwendungen                                      | 4         |
| 1.4      | Eisenhaltige Zeolithe/Molekularsiebe und ihre katalytischen<br>Anwendungen                     | 6         |
| 1.5      | Modellierung von Eisensilikaten durch dünne Filme auf Oberflächen                              | 9         |
| 1.6      | Silanole als Ligandvorläufer und molekulare Modelle für Silikate                               | 10        |
| 1.6.1    | Silanolligandvorläufer   | 11        |
| 1.6.2    | Bekannte Metallsilanolatkomplexe   | 12        |
| 1.6.2.1  | Metallsilanolatkomplexe des Liganden <b>LH<sub>2</sub></b>                                     | 12        |
| 1.6.2.2  | Metallsilanolatkomplexe des Liganden <b>L'H<sub>3</sub></b>                                    | 18        |
| 1.6.3    | Reorganisationsreaktionen von Silanolatliganden  | 22        |
| 1.7      | Modellierung von Eisensilikaten mit Molekülverbindungen  | 25        |
| 1.7.1    | Eisensilsesquioxankomplexe   | 25        |
| 1.7.2    | Eisensilanolatkomplexe   | 28        |
| 1.8      | Eisen(II) in quadratisch planarer Koordinationssphäre mit<br><i>high-spin</i> Konfiguration    | 38        |
| <b>2</b> | <b>Zielstellung</b>  | <b>41</b> |
| <b>3</b> | <b>Ergebnisse</b>  | <b>43</b> |
| 3.1      | Der erste <i>high-spin</i> Eisensilanolatkomplex mit Eisen in quadratisch<br>planarer Umgebung | 43        |
| 3.1.1    | Charakterisierung von Komplex <b>1</b> mittels UV/vis-Spektroskopie                            | 47        |
| 3.1.2    | MÖSSBAUER-spektroskopische Untersuchung des Eisensilanolat-<br>komplexes <b>1</b>              | 48        |
| 3.1.3    | SQUID-Messungen des Komplexes <b>1</b>   | 49        |
| 3.2      | Tetranuklearer Eisensilanolatkomplex mit Kalium als Gegenion                                   | 51        |
| 3.3      | Silanolat-Vergleichskomplex mit Zink   | 53        |
| 3.4      | Struktureller Einfluss des sterischen Anspruchs der organischen Reste                          | 56        |
| 3.5      | Verwendung von <b>LH<sub>2</sub></b> als Ligand  | 60        |

|          |  |            |
|----------|--|------------|
| 3.5.1    | Ringerweiterung bei Umsatz mit Natriummethanolat.....  | 60         |
| 3.5.2    | Gezielte Synthese eines Eisensilanolatkomplexes des Liganden <b>L</b> <sup>2-</sup> .....                                | 63         |
| 3.5.3    | Allogon-Isomerie .....   | 66         |
| 3.5.4    | MÖSSBAUER-Untersuchungen von <b>6</b> .....  | 68         |
| 3.5.5    | Bestimmung des effektiven magnetischen Moments von <b>6</b> und sein<br>UV/vis-Spektrum .....                            | 71         |
| 3.6      | Ähnlichkeiten der molekularen Modelle <b>1</b> und <b>6</b> mit dem aktiven<br>Zentrum der eisenhaltigen Zeolithe.....   | 74         |
| 3.7      | Studien zur Reaktivität der Eisensilanolatkomplexe <b>1</b> und <b>6</b> .....   | 77         |
| 3.7.1    | Untersuchungen zur Reaktivität von <b>1</b> und <b>6</b> gegenüber<br>molekularem Sauerstoff und Sauerstoffdonoren ..... | 77         |
| 3.7.2    | Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber elementarem Schwefel .....  | 80         |
| 3.7.3    | Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber N <sub>2</sub> O in An- und<br>Abwesenheit organischer Substrate .....          | 82         |
| 3.8      | Modifizierung der Eisensilanolatkomplexe .....   | 85         |
| 3.8.1    | Versuche zum Austausch von Li gegen Al.....  | 87         |
| 3.8.2    | Versuche zum Austausch der Alkalimetallgegenionen gegen<br>zweiwertige, redoxaktive Metalle .....                        | 92         |
| 3.8.3    | Ersatz der Li-Gegenionen durch andere Alkalimetalle .....  | 99         |
| <b>4</b> | <b>Zusammenfassung .....</b>   | <b>102</b> |
| <b>5</b> | <b>Experimenteller Teil .....</b>  | <b>106</b> |
| 5.1      | Allgemeine Arbeitstechniken.....   | 106        |
| 5.2      | Analytische Methoden.....  | 106        |
| 5.2.1    | Elementaranalyse (EA) .....  | 106        |
| 5.2.2    | Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR) .....  | 107        |
| 5.2.3    | Massenspektrometrie (ESI-MS) .....   | 107        |
| 5.2.4    | Röntgenkristallstrukturanalyse (XRD) .....   | 107        |
| 5.2.5    | Absorptionsspektroskopie (UV/vis) .....  | 108        |
| 5.2.6    | MÖSSBAUER-Spektroskopie.....   | 108        |
| 5.2.7    | ATR-Infrarotspektroskopie (ATR-IR).....  | 109        |
| 5.2.8    | Gaschromatographische Analyse (GC/FID, GC/MS).....   | 109        |

|          |   |            |
|----------|---|------------|
| 5.2.9    | Bestimmung des effektiven magnetischen Moments.....   | 110        |
|          | <i>Superconducting Quantum Interference Device</i> (SQUID) .....  | 110        |
|          | Bestimmung in Lösung: EVANS Methode.....  | 110        |
|          | Bestimmung im Festkörper: Magnetwaage .....   | 111        |
| 5.2.10   | Theoretische Untersuchungen .....   | 112        |
| 5.2.11   | Verwendete Reagenzien und Ausgangsverbindungen .....  | 112        |
| 5.3      | Modifizierte Synthese des literaturbekannten Ligandvorläufers <b>LH<sub>2</sub></b> <sup>[153]</sup> ..   | 113        |
| 5.4      | Synthesen .....   | 114        |
| 5.4.1    | Synthese von [( <sup>t</sup> BuSi(OSiMe <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> ][Na(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , <b>1</b> ..... | 114        |
| 5.4.2    | Synthese von [( <sup>t</sup> BuSi(OSiMe <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> ][K(THF)] <sub>2</sub> , <b>2</b> .....                              | 115        |
| 5.4.3    | Synthese von [L'ZnNa(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , <b>3</b> .....  | 116        |
| 5.4.4    | Synthese von [(PhSi(OSiPh <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> Fe <sub>2</sub> ][Na(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , <b>4</b> .....               | 117        |
| 5.4.5    | Synthese von [(PhSi(OSiPh <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> O)Fe(Na(Et <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> )] <sub>2</sub> (OSiPh <sub>2</sub> O) <sub>2</sub> , <b>5</b> .....       | 118        |
| 5.4.6    | Synthese von Fe[LLi(THF) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , <b>6</b> .....   | 119        |
| 5.4.7    | Synthese von Fe[LNa(THF) <sub>2</sub> ] <sub>2</sub> , <b>8</b> .....   | 120        |
| <b>6</b> | <b>Anhang.....</b>  | <b>121</b> |
| 6.1      | Kristallographische Daten und Messparameter .....   | 121        |
| 6.2      | Abkürzungsverzeichnis.....  | 128        |
| 6.3      | Veröffentlichungen und wissenschaftliche Beiträge .....   | 131        |
| 6.3.1    | Publikationen.....  | 131        |
| 6.3.2    | Vorträge.....   | 131        |
| 6.3.3    | Posterpräsentationen.....   | 131        |
| 6.4      | Lebenslauf.....   | 133        |
| 6.5      | Selbstständigkeitserklärung .....   | 135        |
| 6.6      | Danksagung .....  | 137        |
| <b>7</b> | <b>Literaturverzeichnis .....</b>   | <b>139</b> |



## 1 Einleitung und Kenntnisstand

### 1.1 Die Bedeutung von Metalloxiden in Natur und Technik

Der Großteil der Erdkruste besteht aus Metalloxiden, wobei Siliziumdioxid, Aluminiumoxid und Eisenoxide die Hauptbestandteile sind. Waren Metalloxide in der Menschheitsgeschichte zunächst hauptsächlich als Pigmente und als Rohstoffe zur Metallgewinnung interessant, so wuchs ihre Bedeutung mit wachsendem chemischem Wissen. Heute sind sie ein elementarer Bestandteil für Werkstoffe (Keramik, Zement,...) und spielen eine wichtige Rolle in industriellen Prozessen.<sup>[1]</sup>

So dienen sie neben ihren Anwendungen als Elektrodenmaterialien in elektrochemischen Prozessen oder als Hochtemperatursupraleiter<sup>[2]</sup> auch als wesentliche Bestandteile von *high-tech* Produkten wie selbstverdunkelnden Fenstern für die Automobilindustrie, chemischen Sensoren, Katalysatoren und deren Trägermaterialien und vielem mehr.<sup>[1-5]</sup> Die Bedeutung von Metalloxid-basierten Katalysatoren steigt signifikant etwa seit Mitte des 20. Jahrhunderts.<sup>[5,6]</sup>

Die Mechanismen der Bildung und des Zerfalls von Metalloxiden sind sehr komplex und bisher kaum verstanden. Genau dieses Wissen wird aber benötigt, um Metalloxide mit bestimmten Eigenschaften herzustellen und nutzen zu können.

## 1.2 Natürliche Eisensilikate

Bei Silikaten handelt es sich um Salze und Ester der *ortho*-Kieselsäure ( $\text{Si}(\text{OH})_4$ ) und ihrer Kondensate. Die Verbindungen bestehen aus  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern, welche auf unterschiedliche Art und Weise miteinander verknüpft werden können. Aus diesem Umstand und dem jeweiligen Polymerisationsgrad ergibt sich die Klassifizierung der Silikate in Insel-, Gruppen-, Ring-, Ketten-, Schicht- und Gerüstsilikate.<sup>[7,8]</sup> Aufgrund der ähnlichen Ionenradien können Siliziumionen in der Struktur durch Aluminiumionen ersetzt werden. Dieser Austausch wird isomorphe Substitution genannt und daraus entstehende Verbindungen heißen Aluminosilikate.<sup>[9]</sup> Zum Ladungsausgleich ( $\text{Si}^{4+}$  vs.  $\text{Al}^{3+}$ ) werden zusätzlich Kationen in das Gitter eingebaut. Ein großer Teil der natürlich vorkommenden Eisensilikate gehört zur Gruppe der Schichtsilikate.<sup>[8]</sup> In ihnen sind  $\text{SiO}_4$ - sowie  $\text{AlO}_4$ -Tetraeder durch Sauerstoffatome miteinander zu Schichten eckenverknüpft. Eines der Sauerstoffatome ragt dabei aus der Ebene heraus und kann zusätzliche Gegenionen wie Eisenionen koordinieren. Ein Vertreter der Eisensilikate, der zur Klasse der Schichtsilikate gehört, ist die Gruppe der Smektiten, zu denen auch Nontronit und Hisingerit gehören.<sup>[10–13]</sup>

Eine weitere Gruppe der Eisensilikate zählt zu den Inselsilikaten. Zu dieser gehören unter anderem das Fayalit sowie das Laihunit, welche wiederum der Gruppe der Olivine zugeordnet werden können.<sup>[14]</sup> Das Fayalit enthält nur Eisen(II)ionen, welche oktaedrisch koordiniert werden. Das Laihunit enthält eine Mischung aus Eisen(II)- und Eisen(III)ionen. Unter hohem Druck wandelt sich das Fayalit in Ahrensit um, einem eisenhaltigen Analogon zur Hochdruck-Modifikation von Olivin.<sup>[15]</sup>

Das natürlich vorkommende Eisensilikat Gillespit ist ein Schichtsilikat der Zusammensetzung  $\text{BaFeSi}_4\text{O}_{10}$ . Es kommt vor allem in Alaska und Kalifornien vor und wurde 1922 zum ersten Mal beschrieben.<sup>[16]</sup> Die Struktur im Festkörper wurde erstmals von PABST im Jahre 1943 beschrieben.<sup>[17]</sup> Dieses seltene Mineral weist einen isolierten, quadratisch planaren *high-spin*  $\text{Fe}(\text{II})\text{O}_4$ -Chromophor auf, welcher von erweiterten Cyclotetrasilikateinheiten umgeben ist (siehe Abbildung 1.1).

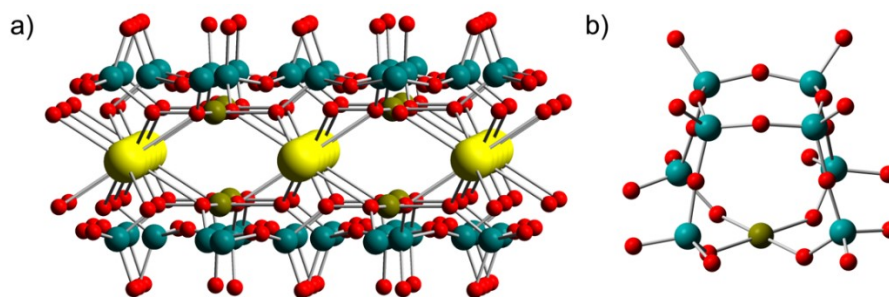


Abbildung 1.1: Zwei verschiedene Ausschnitte von Gillespit, Ba(hellgelb), Si (türkis), Fe (grün), O (rot); a) Blick entlang der Schichten, die  $\text{FeO}_4$ -Einheiten enthalten; b) Verdeutlichung der Silikat-Ligandumgebung eines Eisen(II)ions.

Diese Struktur ist sehr ungewöhnlich, da Eisen(II)ionen mit *high-spin* Konfiguration in der Regel eine tetraedrische Umgebung aufweisen (vgl. Abschnitt 1.8). Es gibt im Gillespit drei verschiedenartige Gruppen von Sauerstoffatomen. Zwei von ihnen verknüpfen  $\text{SiO}_4$ -Tetraeder und die dritte Gruppe entspricht ungeteilten Ecken und koordiniert zusätzlich Kationen. Die Bariumionen sind von acht Sauerstoffatomen umgeben, welche zu zwei verschiedenen  $\text{Si}_8\text{O}_{10}$ -Schichten gehören. Die Eisenionen werden jeweils von vier Sauerstoffatomen der dritten Gruppe aus einer  $\text{Si}_8\text{O}_{10}$ -Schicht quadratisch planar umgeben. Die Bindungen zwischen Eisen und Sauerstoff weisen eine Länge von  $1.97 \text{ \AA}$  auf. Der Abstand zur nächsten Sphäre von Sauerstoffatomen beträgt  $3.98\text{--}4.75 \text{ \AA}$ . Die nächsten Atome ober- und unterhalb der Ebene, die durch die quadratisch planare Koordinationssphäre aufgespannt wird, sind erst im Abstand von  $8.03 \text{ \AA}$  zu finden.<sup>[18]</sup> Damit bilden Eisensilikate unter bestimmten Voraussetzungen Ausnahmen von den Regeln der Koordinationschemie (vgl. Abschnitt 1.8) und sind es wert, genauer untersucht zu werden.

### 1.3 Natürliche und synthetische Zeolithe und ihre Anwendungen

Zeolithe sind hochporöse, kristalline Metalloxide, die dreidimensionale Kanalstrukturen aufweisen, wodurch sich jedes Atom an der Oberfläche befindet.<sup>[1,19]</sup> Ganz allgemein werden Zeolithe definiert als kristalline Aluminosilikate mit Gerüststruktur, die Alkali- bzw. Erdalkalikationen enthalten. Ihre Zusammensetzung entspricht  $M_{2/n} \cdot Al_2O_3 \cdot xSiO_2 \cdot yH_2O$  (mit M = Alkali-/Erdalkalimetall, n = Wertigkeit des Kations, y = Anzahl gebundener Wassermoleküle und  $x \geq 2$ ).<sup>[20,21]</sup> Strukturell gesehen handelt es sich bei Zeolithen um Aluminosilikate, die aus einem dreidimensionalen Netzwerk aus  $AlO_4$ - und  $SiO_4$ -Tetraedern bestehen, die miteinander durch die Sauerstoffatome verbrückt sind. Dabei treten jedoch niemals zwei  $AlO_4$ -Tetraeder direkt nebeneinander auf (LÖWENSTEIN-Regel).<sup>[22]</sup> Durch Verknüpfung der Tetraeder entstehen zunächst kleinere Strukturmodule – die sogenannten SBUs (*Secondary Building Units*) – von denen es neun verschiedene gibt.<sup>[23]</sup> Aus der Verknüpfung der SBU-Polyeder ergibt sich dann die dreidimensionale Struktur der Zeolithe.

Für Anwendungen von Zeolithen werden vor allem zwei Eigenschaften ausgenutzt: Zeolithe können als Ionentauscher dienen, denn sie besitzen die Fähigkeit, die eingelagerten Kationen, welche nicht in das Netzwerk eingebaut sind, gegen andere Ionen auszutauschen. Aufgrund dieser Eigenschaft werden sie häufig in Waschmitteln als Wasserenthärter eingesetzt. Bei manchen Zeolithen führt der Austausch von Kationen oder das Entfernen von Kristallwasser zu Strukturänderungen.

Die zweite Eigenschaft, die für Anwendungen ausgenutzt wird, ist die hohe Adsorptionskapazität von Zeolithen, die sich aus den großen Hohlräumen und der Tunnelstruktur ergibt. Es wird unterschieden zwischen statischer und dynamischer Adsorption, die zu unterschiedlichen Anwendungsgebieten führen. Die statische Adsorption begründet den Einsatz von Zeolithen z.B. als Trocknungsmittel in Isolierglasscheiben oder Kühlkreissystemen. Die dynamische Adsorption wird beispielsweise bei der Reinigung von Gasen oder in chemischen Trennverfahren ausgenutzt.<sup>[21]</sup>

Eine weitere wichtige Anwendung von Zeolithen besteht in der sauren Katalyse. Durch die in die Struktur eingebauten Aluminiumionen resultiert eine negative Gesamtladung, welche durch Gegenionen außerhalb des Gittergerüsts ausgeglichen wird. In der dehydratisierten Form der Zeolithe bilden Protonen die Gegenionen.



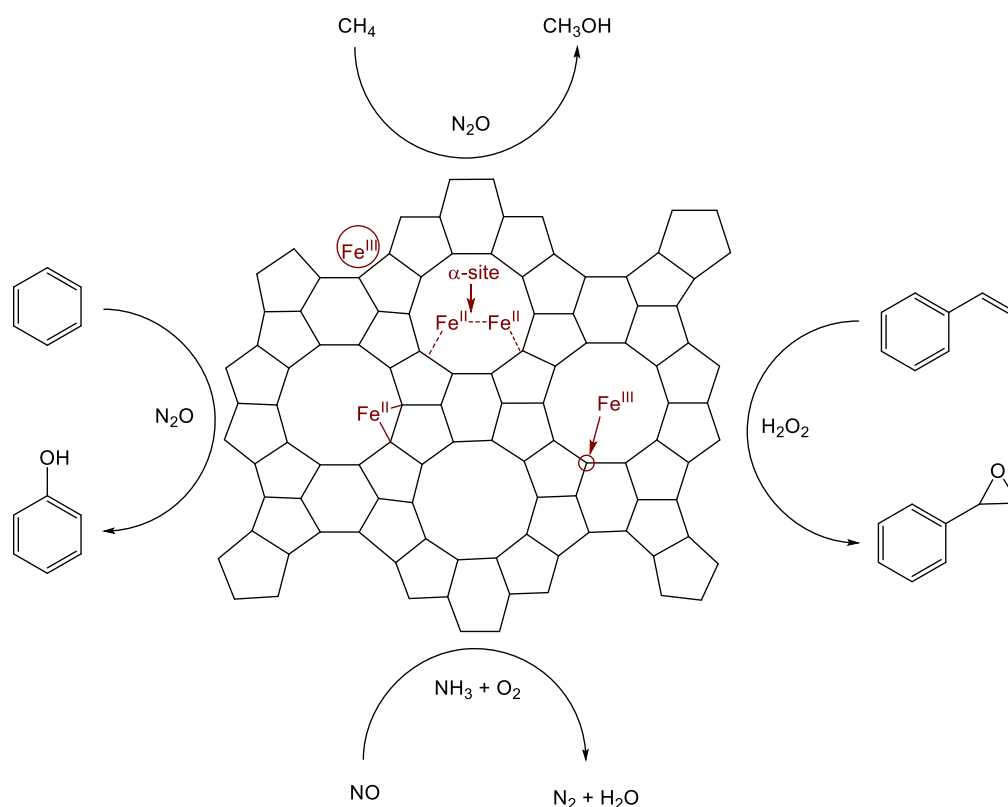
Diese weisen je nach Aluminiumgehalt des Zeoliths unterschiedliche Säurestärken auf, was sich auf die katalytische Reaktivität der Zeolithe auswirkt.<sup>[24]</sup>

Durch den Austausch der Aluminiumionen gegen andere Metalle wie z.B. Eisen, Antimon, Chrom, Arsen oder Gallium können Zeolithe modifiziert werden.<sup>[25]</sup> Solch ein Austausch kann zu Änderungen der LEWIS-Azidität führen. Die gezielte Modifikation eröffnet ein breites Anwendungsfeld für Zeolithe.<sup>[26]</sup>

## 1.4 Eisenhaltige Zeolithe/Molekularsiebe und ihre katalytischen Anwendungen

Bei Molekularsieben handelt es sich um poröse Materialien, die sich durch eine hohe Adsorptionskapazität für Gase oder kleine Moleküle mit bestimmter Größe auszeichnen. Molekularsiebe sind nicht auf eine bestimmte Zusammensetzung festgelegt, sondern zeichnen sich nur durch eine große Oberfläche und einheitliche Porendurchmesser in der Größenordnung von Molekülen aus.<sup>[23,27]</sup> Zeolithe bilden dementsprechend eine Unterklasse der Molekularsiebe.<sup>[20]</sup>

Eisenhaltige Zeolithe und Molekularsiebe dienen als Katalysatoren für eine Vielzahl von Reaktionen. Sie erwiesen sich beispielsweise als selektive Oxidationskatalysatoren, die u.a. in der Lage sind, Benzol mit Hilfe von Distickstoffmonoxid<sup>[28–33]</sup> oder Wasserstoffperoxid<sup>[34]</sup> zu Phenol zu oxidieren (siehe Schema 1.1).



Schema 1.1: Schematische Darstellung einiger Reaktionen, die durch eisenhaltige Zeolithe oder Molekularsiebe katalysiert werden können. Als eisenhaltiger Zeolith oder Molekularsieb ist hier exemplarisch ZSM-5 mit den vier unterschiedlichen möglichen Anbindungen der Eisenionen dargestellt.<sup>[35]</sup>

Sie katalysieren zudem die Oxygenierung von Methan zu Methanol mit Distickstoffmonoxid.<sup>[36,37]</sup> WANG und Mitarbeiter entdeckten das Potenzial eisenhaltiger Molekularsiebe (Fe-MCM-41), die Epoxidierung von Styrol mit wässrigem Wasserstoffperoxid zu Styroloxid zu katalysieren.<sup>[38]</sup> Außerdem sind eisenhaltige Zeolithe in der Lage, die Reduktion von Stickoxiden mit Ammoniak zu katalysieren.<sup>[39–44]</sup> Da die eingebauten Eisenzentren die LEWIS-Azidität der Zeolithe erhöhen, können diese auch als saure Katalysatoren für die Veresterung von *tert*-Butanol mit Essigsäureanhydrid genutzt werden.<sup>[45]</sup>

Die Darstellung der eisenhaltigen Zeolithe erfolgt meist durch Ionenaustausch ausgehend von Na/ZSM-5 in wässrigem Medium oder, um die Bildung von Eisen-Oxy-Hydroxidspezies zu vermeiden, in Methanol.<sup>[46–49]</sup> Alternativ kann auch Eisentrichlorid in die Hohlräume von H/ZSM-5 sublimiert werden, wo es dann chemisch mit den sauren Zentren des Zeoliths reagiert und sich ein eisenhaltiges Material bildet.<sup>[39,50]</sup>

Obwohl die katalytischen Aktivitäten von eisenhaltigen Zeolithen weitreichend untersucht wurden, ist die Natur der verantwortlichen aktiven Zentren bisher ungenügend charakterisiert. Die Eisenionen könnten generell auf vier verschiedene Arten in die Zeolithstruktur eingebaut werden (vgl. Schema 1.1):

- (i) Die Eisenionen können, so wie Aluminiumionen in Aluminosilikat-basierten Zeolithen, unter isomorpher Substitution von  $\text{Si}^{4+}$  in das Zeolithnetzwerk eingebaut werden, was pro Eisenion in einer negativen Ladung resultiert, die durch Gegenionen ausgeglichen werden muss.<sup>[51,52]</sup>
- (ii) Die Eisenionen können als Gegenionen außerhalb des Zeolithnetzwerkes eingebaut werden, wie es auch in natürlich vorkommenden eisenhaltigen Silikaten oftmals der Fall ist.<sup>[53–55]</sup>
- (iii) Es können sich sogenannte  $\alpha$ -Sites bilden, wie sie von PANOV und Mitarbeitern postuliert werden.<sup>[56,57]</sup> Dabei handelt es sich um kleine Komplexe innerhalb der Zeolithtunnel.
- (iv) In Proben, die nur sehr wenig Eisen enthalten, könnten auch isolierte Eisenionen, die koordinativ ungesättigt sind, der Silicamatrix anhaften.<sup>[58]</sup>

Das erste Strukturmotiv wird häufig bei Hydrothermalsynthesen gebildet, dabei wird aber nur eine geringe Anzahl an Eisenionen eingebaut (< 0.6 %).

Die sogenannten  $\alpha$ -Eisen-Spezies werden oftmals gebildet, wenn Eisenionen aufgrund von Hitze das Zeolithnetzwerk verlassen, also z.B. beim Glühen an Luft, unter Vakuum oder in Gegenwart von Wasserdampf. Diese  $\alpha$ -Sites bilden bei der Umsetzung mit Distickstoffmonoxid sogenannte  $\alpha$ -Sauerstoff-Sites, welche für die Oxidation von Benzol zu Phenol verantwortlich gemacht werden.<sup>[56,59]</sup>

Da die Anzahl analytischer Methoden zum Studium von Festkörpern gegenüber denen zur Untersuchung von Lösungen deutlich limitiert ist, ist die eindeutige Zuordnung der Struktur der Eisenzentren in eisenhaltigen Zeolithmaterialien oft problematisch. Obwohl einige Arbeitsgruppen Versuche unternommen haben, die Umgebungen der Eisenionen in solchen eisenhaltigen Zeolithen zu untersuchen, unterscheiden sich die Schlüsse, die aus den analytischen Daten gezogen wurden, teilweise voneinander.<sup>[38,48,50,58,60–70]</sup> Aufgrund dieser Schwierigkeiten der Unterscheidung zwischen den unterschiedlichen Strukturmotiven wird in den meisten Publikationen, die sich mit der katalytischen Aktivität von eisenhaltigen Zeolithen beschäftigen, der genaue Charakter der aktiven Zentren nicht diskutiert. Es wird lediglich die Präparation der eisenhaltigen Proben erläutert und die aus diesem Produkt resultierenden katalytischen Aktivitäten zur Einordnung des Zeoliths evaluiert. Um die katalytischen Aktivitäten der eisenhaltigen Zeolithe weiter zu steigern, wäre es interessant, die exakte Struktur der für diese Reaktion verantwortlichen aktiven Zentren genauer zu kennen. Dies könnte die Grundlage für eine gezielte Synthese in diese Richtung schaffen. Aufgrund wenigen verfügbaren analytischen Methoden zur strukturellen Untersuchung von Festkörpern liegt die Synthese von wohldefinierten molekularen Modellen nahe, die durch einen Vergleich der spektroskopischen Daten eine Einsicht in die strukturelle Beschaffenheit der  $\alpha$ -Eisen-Spezies geben könnten.

## 1.5 Modellierung von Eisensilikaten durch dünne Filme auf Oberflächen

SHAIKHUTDINOW, SAUER, FREUND und Mitarbeiter publizierten 2013 die Synthese von ultradünnen Eisensilikatfilmen, die auf einer Rutheniumoberfläche mittels Aufdampfung von Silizium und darauffolgend Eisen in einer Sauerstoffatmosphäre bei 100 K und niedrigem Druck gewonnen werden konnten.<sup>[71]</sup> Durch analytische Daten sowie DFT-Rechnungen konnte gezeigt werden, dass die resultierenden Eisensilikatfilme sich strukturell stark von analog synthetisierten Aluminosilikatfilmen unterscheiden. In diesen sind die Aluminiumionen eher gleichmäßig über das Zweischichtensilikatnetzwerk verteilt und folgen somit der LÖWENSTEIN-Regel, die besagt, dass direkte Al–O–Al-Verknüpfungen nicht auftreten (vgl. Abschnitt 1.3).<sup>[22]</sup> Eine analoge Verteilung der Eisenionen ist thermodynamisch nicht begünstigt, weshalb sich ein Film bildet, der aus einer Monolage von  $\text{SiO}_4$ -Tetraedern besteht, welcher über einer Monolage von Eisenoxid liegt (siehe Abbildung 1.2).

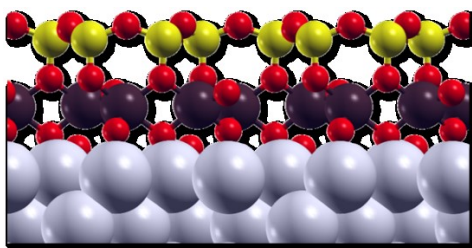


Abbildung 1.2: Schematische Seitenansicht eines "Eisensiloxid"-Films, der auf einer Rutheniumoberfläche gewachsen ist, Si (gelb), Fe (violett), O (rot) und Ru (grau).<sup>[71]</sup>

Die Monolage Eisenoxid lässt sich folglich mit dehydroxyliertem Nontronit, eisenreichem Smektit oder Hisingerit vergleichen.<sup>[10,72]</sup> Die erhaltenen Ergebnisse passen somit zu der Beobachtung, dass auch in natürlichen Systemen Eisenionen aufgrund ihres Größenunterschiedes zu Aluminiumionen nur sehr selten durch isomorphe Substitution in Silikatstrukturen eingebaut werden und stattdessen bevorzugt als Gegenionen fungieren oder, wie in diesem Beispiel, Schichten mit oktaedrischer Umgebung bilden.<sup>[51,53–55]</sup>

## 1.6 Silanole als Ligandvorläufer und molekulare Modelle für Silikate

Silica-Oberflächen zeichnen sich durch Silanolfunktionen aus, welche entweder isoliert, durch Wasserstoffbrücken miteinander verbunden (vicinal) oder zu mehreren am selben Siliziumatom (geminal) auftreten können.<sup>[73]</sup>

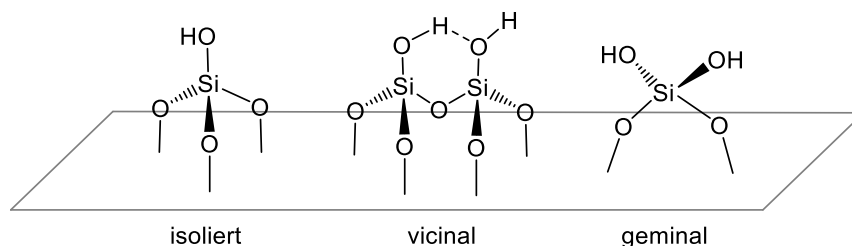


Abbildung 1.3: Drei verschiedene Möglichkeiten der Anordnung von Silanolfunktionen an Silica-Oberflächen.

Da Silica-Oberflächen zahlreiche Anwendung finden, u.a. als Trägermaterialien für Heterogenkatalysatoren, und letztere aufgrund von den limitierten Möglichkeiten der festkörperanalytischen Methoden schlecht auf ihre aktiven Zentren hin untersucht werden können, ist es interessant und notwendig, molekulare Modelle ausgewählter Heterogenkatalysatoren herzustellen und diese auf ihre strukturellen sowie katalytischen Eigenschaften hin zu untersuchen, um so Informationen über die entsprechenden Festkörper abzuleiten.

Um hydroxylierte Silica-Oberflächen zu modellieren, sollten in Frage kommende Moleküle also mindestens eine der drei Anordnungen der Silanolfunktionen aufweisen.

Unvollständig kondensierte Silsesquioxane<sup>a</sup> haben sich dabei als gute Ligandvorläufer herausgestellt. Je nach Aufbau können diese alle drei der oben genannten Silanolfunktionalitäten aufweisen und eignen sich daher gut als strukturelle Modelle von hydroxylierten Silica-Oberflächen. Sie weisen außerdem eine recht starre dreidimensionale Struktur auf, aufgrund derer sie häufig als molekularer Ausschnitt von Silica betrachtet werden.<sup>[73,77,78]</sup>

<sup>a</sup> Als Silsesquioxane werden Verbindungen der Zusammensetzung  $\text{RSiO}_{1.5}$  bezeichnet, wobei R einen organischen Rest symbolisiert. Streng genommen sind nur vollständig kondensierte Silsesquioxane als solche zu bezeichnen, der Einfachheit halber werden aber auch unvollständig kondensierte Silsesquioxane als solche bezeichnet.<sup>[74–77]</sup>

Aber auch strukturell weniger komplizierte Silanole eignen sich als molekulare Modelle für hydroxylierte Silica-Oberflächen.<sup>[79]</sup> Während unvollständig kondensierte Silsesquioxane oft eine starre Geometrie aufweisen, zeichnen sich die „einfacheren“ Silanole durch eine größere Beweglichkeit der Silanolfunktionen aus, woraus eine hohe Bandbreite an Koordinationsmöglichkeiten für Metallionen hervorgeht.

Resultierende Metallsilanolatkomplexe eignen sich als strukturelle Modelle für metallhaltige Silikate, Molekularsiebe, Zeolithe und mit Heterogenkatalysatoren beladene Silica-Oberflächen, wobei Metallkomplexe der unvollständig kondensierten Silsesquioxane aufgrund ihrer Struktur vor allem Heterogenkatalysatoren auf Silica-Oberflächen gut nachahmen.

### 1.6.1 Silanolligandvorläufer

Es gibt unterschiedliche Arten von Silanolligandvorläufern, die sich durch die Anordnung der Silanolfunktionen an den Siliziumatomen unterscheiden. Die erste Zeit der Metallsilanolatchemie war fast ausschließlich von Monosilanolen geprägt. So gehören Metallsilanolatkomplexe der Art  $M(OSiR_3)_n$  (mit R = organischer Rest und  $n \triangleq$  Oxidationsstufe des eingesetzten Metalls M) zu den historisch ersten eingehend charakterisierten Metallsilanolatkomplexen.<sup>[80,81]</sup> Im Anschluss wurden auch Silanolligandvorläufer eingesetzt, die mehr als eine Silanolfunktion enthielten. Diese unterschieden sich wie die zu modellierenden Silica-Oberflächen (vgl. Abschnitt 1.6) durch die Anordnung der Silanolfunktionen. Auch sprachlich wird hier unterschieden zwischen Silandiolen und Disilanolen (siehe Abbildung 1.4).<sup>[82]</sup>

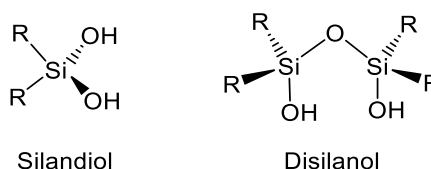
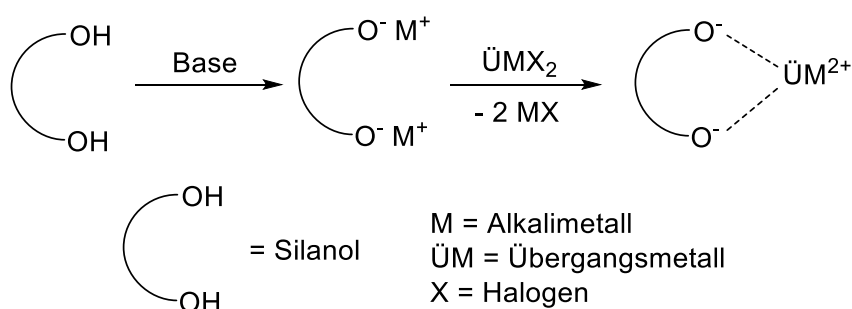


Abbildung 1.4: Zwei verschiedene Möglichkeiten der Anordnung von zwei Silanolfunktionen innerhalb von Silanolen.

Diesem Schema folgend handelt es sich bei Trisilanolen folglich um Verbindungen, die drei Silanolfunktionen beinhalten und so weiter. Diese Nomenklatur schließt auch

unvollständig kondensierte Silsesquioxane mit ein, wobei diese aufgrund ihrer komplexen Struktur in der Literatur oft gesondert betrachtet werden. Setzt man die Ligandvorläufer mit einer Base um, so können die daraus entstehenden deprotonierten Ligandvorläufer z.B. als Alkalimetallsalze erhalten werden. Diese Intermediate können dann wiederum mit Metallsalzen von Übergangsmetallen umgesetzt werden, wobei Metallsilanolatkomplexe entstehen, in denen jede Silanolatfunktion ein oder mehrere Metalle koordiniert (vgl. Schema 1.2).



Schema 1.2: Schematische Darstellung des Reaktionspfades zur Bildung eines Metallsilanolatkomplexes ausgehend von einem Disilanol.

## 1.6.2 Bekannte Metallsilanolatkomplexe

Wie bereits im vorherigen Abschnitt erläutert, gibt es unterschiedliche Arten von Silanolligandvorläufern, die sich in der Anordnung der Silanolfunktionen unterscheiden. In diesem Abschnitt sollen ausschließlich Ligandvorläufer betrachtet werden, die nicht mehr als eine Silanolfunktion pro Siliziumatom tragen.

### 1.6.2.1 Metallsilanolatkomplexe des Liganden LH<sub>2</sub>

Ausgehend von Tetraphenyldisilanol **LH<sub>2</sub>** (siehe Abbildung 1.5) sind bereits einige Komplexe mit mehreren verschiedenen Metallen synthetisiert worden. Kristallographische Daten und Zellparameter des Ligandvorläufers wurden zum ersten Mal im Jahr 1985 veröffentlicht<sup>[83]</sup>. Doch schon deutlich vorher begann die Synthese von Metallkomplexen dieses Disilanols, da der Ligandvorläufer **LH<sub>2</sub>** in nur einem synthetischen Schritt aus Dichlorotetraphenyldisiloxan leicht herzustellen ist. Er kann sogar erst während der Reaktion *in situ* dargestellt werden und erfreut sich aus diesem Grunde großer Beliebtheit.



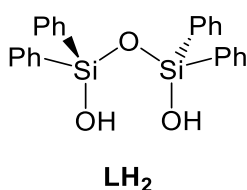
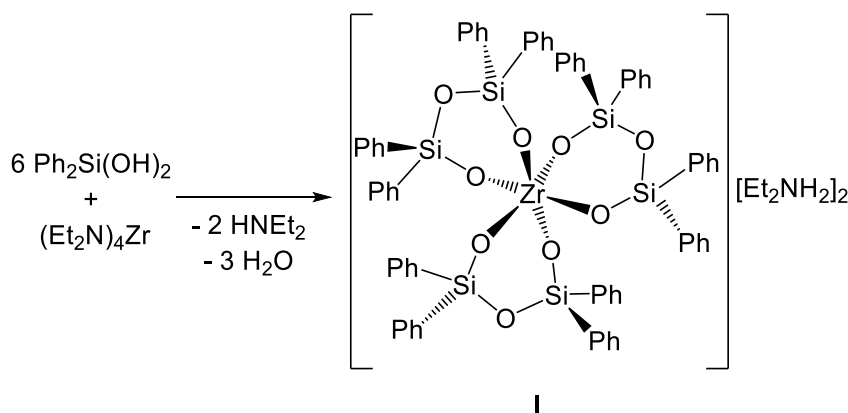


Abbildung 1.5: Struktur des Tetraphenyldisilanolligandvorläufers **LH<sub>2</sub>**, der aufgrund seiner zwei Silanolfunktionen dazu befähigt ist, nach Deprotonierung zweifach an Metalle zu koordinieren.

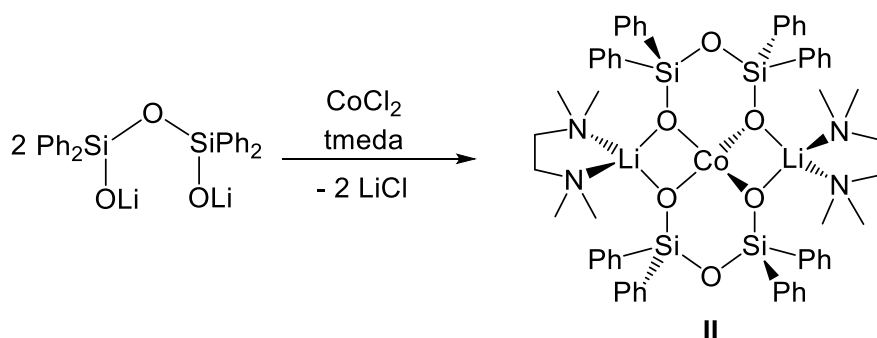
Der erste Metallsiloxidkomplex des Liganden **LH<sub>2</sub>**, der Zirkoniumsiloxidkomplex **I**, wurde im Jahr 1980 noch vor der Charakterisierung des Ligandvorläufermoleküls von HURSTHOUSE und Mitarbeitern veröffentlicht.<sup>[84]</sup> Die Synthese des Komplexes erfolgte ausgehend vom Liganden  $\text{Ph}_2\text{Si}(\text{OH})_2$  welcher während der Reaktion einer Kondensation unterliegt und somit *in situ* den Disilanolatliganden **L<sup>2-</sup>** bildet. Das Zirkoniumion wird von drei Disilanolatliganden verzerrt oktaedrisch umgeben (siehe Schema 1.3) und die resultierende negative Ladung wird durch Diethylammoniumionen ausgeglichen.



Schema 1.3: Erster Metallsilanolatkomplex mit **L<sup>2-</sup>** als koordinierendem Liganden.

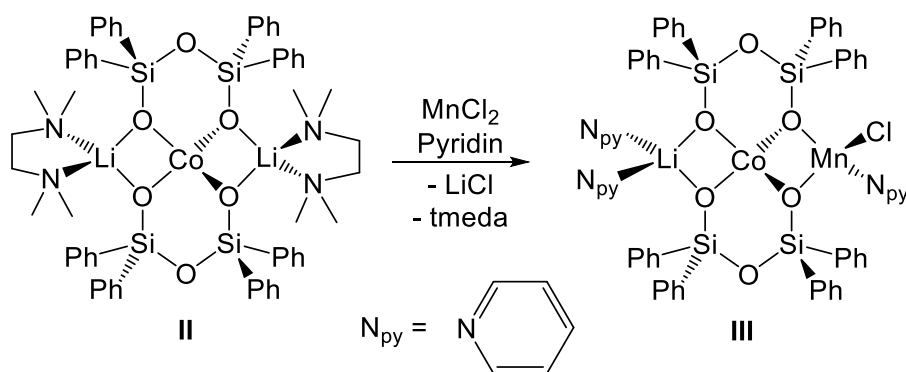
Die in der Folgezeit veröffentlichten Metallsilanolatkomplexe stammen vor allem von den Arbeitsgruppen um SULLIVAN<sup>[85–95]</sup>, EDELMANN<sup>[96–100]</sup> und VEITH<sup>[101–103]</sup>. So wurde im Jahr 1990 von SULLIVAN und Mitarbeitern der Cobaltsiloxidkomplex **II** publiziert, in welchem das Cobalt(II)ion verzerrt tetraedrisch von zwei Disilanolatliganden koordiniert wird (vgl. Schema 1.4). Die daraus resultierende negative Ladung wird durch zwei zusätzlich koordinierende Lithiumionen ausgeglichen und die freien

Koordinationsstellen der Lithiumionen durch zugegebenes Tetramethylethyldiamin (tmeda) abgesättigt.<sup>[91]</sup>



Schema 1.4: Von SULLIVAN und Mitarbeitern publizierter Cobaltsilanolatkomplex mit zusätzlich koordinierenden Lithiumionen zum Ladungsausgleich.

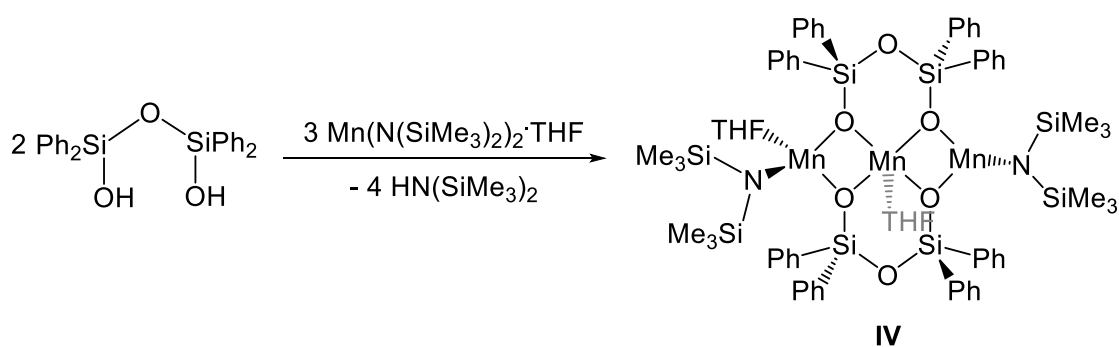
Unter allen Metallkomplexen des Liganden  $L^{2-}$  ist die Zusammensetzung mit zwei Liganden pro Metallion die am häufigsten anzutreffende. Aufgrund der freien Beweglichkeit der zwei Silanolatfunktionen sind dabei sowohl tetraedrische als auch quadratisch planare Umgebungen an den Metallionen möglich, je nach Art des eingesetzten Metalls, seiner Oxidationsstufe und den zusätzlich koordinierenden Gegenionen. Die negative Ladung, die sich aus der Ladung der Silanolatliganden ergibt, wird in der Regel durch zusätzlich koordinierende Alkalimetallionen ausgeglichen. Interessanterweise ist es möglich, das zentral koordinierte Metallion durch andere Metallionen zu substituieren. So kann das Cobaltion des Cobaltsilanolatkomplexes **II** durch Zugabe von Kupfer(II)chlorid durch ein Kupferion ersetzt werden.<sup>[86]</sup> Des Weiteren ist es aber auch möglich – je nachdem mit welchem Metallsalz der Metallsiloxidkomplex zu Reaktion gebracht wird – die äußeren Alkalimetallionen zu ersetzen und so heterotrinnukleare Metallsilanolatkomplexe zu erhalten (siehe Schema 1.5).<sup>[89]</sup>



Schema 1.5: Austausch eines der Lithiumgegenionen durch Reaktion des Metallsilanolatkomplexes **II** mit Mangandichlorid, was zum heterotrimeren Silanolatkomplex **III** führt.

Die so erhaltenen Komplexe sind vor allem aufgrund der Redoxaktivität der zwei Übergangsmetallionen zur Untersuchung von katalytischen Reaktivitäten z.B. für Oxidationskatalysen interessant.

Das gezeigte Strukturmotiv ist nicht nur für heterotrimeren sondern auch für homotrimeren Komplexe bekannt. Ein Beispiel dafür ist der im Jahr 1994 von ROESKY und Mitarbeitern publizierte Mangansilanolatkomplex **IV**.<sup>[104]</sup> Zur Synthese wurde der Ligandvorläufer **LH<sub>2</sub>** in diesem Fall nicht vorher durch eine Base deprotoniert. Stattdessen wurde durch den Einsatz eines basischen Mangansalzes die Deprotonierung und Metallierung in einem Schritt durchgeführt.



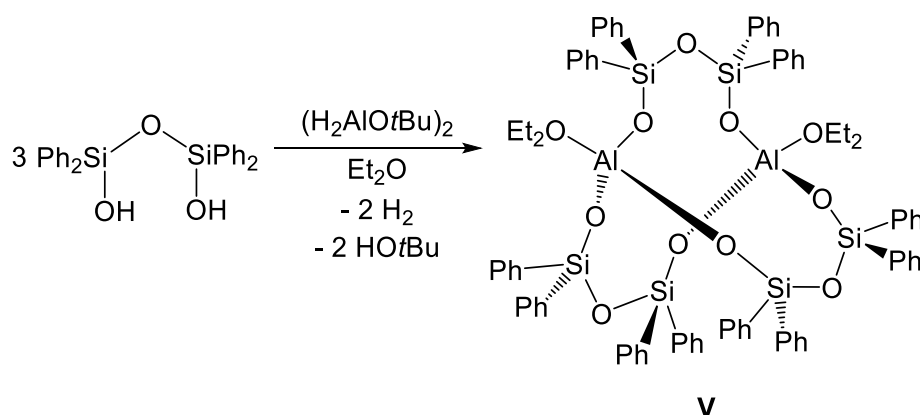
Schema 1.6: Trinuklearer Mangansilanolatkomplex **IV** von ROESKY und Mitarbeitern aus dem Jahr 1994.

Die drei Manganionen des Mangansilanolatkomplexes **IV** weisen, wie in Schema 1.6 zu erkennen, alle unterschiedliche Koordinationsumgebungen auf. So wird das in der Abbildung linke Manganion von zwei Silanolatfunktionen, einem koordinierendem Lösungsmittelmolekül und einem Silazanliganden tetraedrisch koordiniert, während das mittlere Manganion von vier Silanolatfunktionen und einem

Lösungsmittelmolekül verzerrt trigonal bipyramidal, bzw. verzerrt tetragonal pyramidal koordiniert wird. Das rechte Manganion wird von zwei Silanolatfunktionen und einem Silazanrest trigonal planar koordiniert.

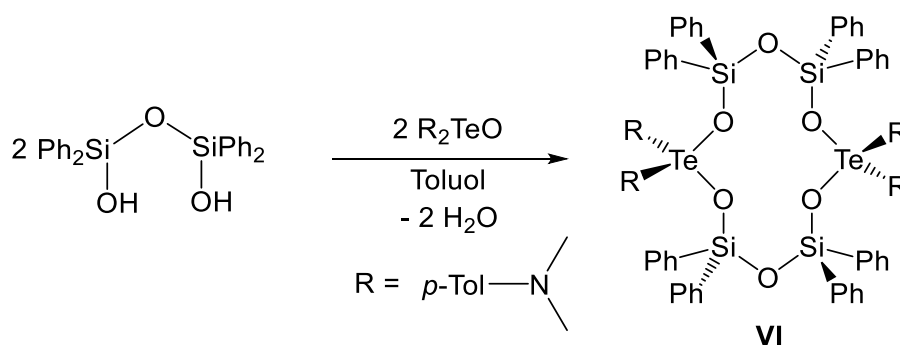
Ein weiterer Metallsilanolatkomplex mit drei gleichartigen Metallionen, die von zwei Disilanolatliganden koordiniert werden, wurde von der Arbeitsgruppe LIMBERG im Jahr 2015 publiziert; es enthält anstelle der drei Manganionen drei Kupferionen.<sup>[105]</sup>

Doch es können ausgehend von diesem Ligandvorläufer nicht nur Übergangsmetallkomplexe dargestellt werden. VEITH und Mitarbeitern gelang im Jahr 2009 die Synthese des Aluminosilanolatkomplexes **V**, in dem zwei Aluminiumionen durch drei Silanolatliganden und jeweils ein Diethylethermolekül des Lösungsmittels tetraedrisch koordiniert werden (siehe Schema 1.7).<sup>[102]</sup> Die Diethylethermoleküle können im wässrigen Medium auch durch stickstoffhaltige Basen wie Triethylamin oder Pyridin substituiert werden.



Schema 1.7: Von VEITH und Mitarbeitern synthetisierter Aluminosiloxankomplex **V** mit zwei Metallzentren, die durch drei Siloxidliganden  $L^{2-}$  koordiniert werden.

Ein weiterer Silanolatkomplex wurde von CHANDRASEKHAR und Mitarbeitern im gleichen Jahr veröffentlicht und ist ein Beispiel für ein weiteres mögliches Strukturmotiv eines Silanolatkomplexes des Liganden  $L^{2-}$ .<sup>[106]</sup> Im Komplex **VI** sind äquimolare Mengen von Tellurionen und Disilanolatliganden vorhanden. Die beiden Tellurionen werden tetraedrisch von Silanolatfunktionen und von organischen Resten umgeben, die aus der verwendeten Tellurvorläuferverbindung stammen (siehe Schema 1.8).



Schema 1.8: Der Tellursilanolatkomplex **VI** mit einer dimeren Struktur, wodurch ein zwölfgliedriger Ring aus Silanolatliganden und Tellurionen gebildet wird.

Wie im letzten Abschnitt dargelegt, koordiniert der Ligand **L**<sup>2-</sup> Metallionen stets durch seine zwei negativ geladenen Silanolatfunktionen. Die Zusammensetzung der resultierenden Komplexe sowie die Koordinationsgeometrie der Metalle variiert stark (siehe Abbildung 1.6).<sup>[107]</sup> So kann, je nach Bedürfnis des Metallions, eine tetraedrische, quadratisch planare oder oktaedrische Koordinationssphäre ermöglicht werden. Welche Art von Metallsilanolatkomplex entsteht, scheint dabei sowohl von den Bedürfnissen des Metallions,<sup>[107]</sup> vom eingesetzten Verhältnis von Metallion zu Ligandvorläufer<sup>[82]</sup> als auch von der verwendeten Base<sup>[95]</sup> abzuhängen. Eine exakte Vorhersage des bei einer Reaktion gebildeten Metallsilanolatkomplexes gestaltet sich daher schwierig, allerdings erlaubt das Studium der einschlägigen Literatur eine gewisse Eingrenzung (siehe Abbildung 1.6).

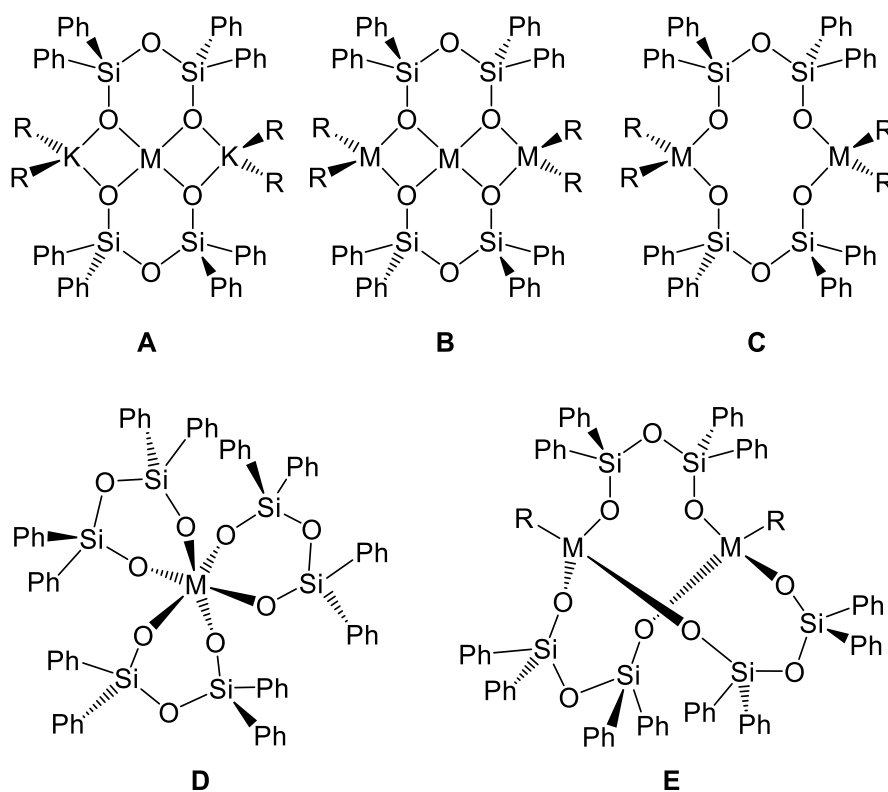


Abbildung 1.6: 5 unterschiedliche, häufig auftretende Struktur motive von Metallsilanolatkomplexen, die ausgehend vom Ligandvorläufer **LH<sub>2</sub>** gebildet wurden; K = Gegenkation, R = organischer Rest / koordinierendes Lösungsmittel, M = Metall.

Diese abgebildeten Strukturen A–E decken 90 % aller Metallsilanolatkomplexe mit **L<sup>2-</sup>** als koordinierendem Liganden ab. Für neue Metallsilanolatkomplexe, die ausgehend vom gleichen Ligandvorläufer synthetisiert werden, lassen sich somit wohlbegründete Strukturvorschläge erstellen.

### 1.6.2.2 Metallsilanolatkomplexe des Liganden **L'H<sub>3</sub>**

Der zweite Typ Silanolligandvorläufer, der hier besprochen werden soll, wurde bereits in Form verschiedener Derivate publiziert. Der erste Vertreter **L'H<sub>3</sub>** mit R = *t*Bu und R' = Me, wurde von VEITH und Mitarbeitern beschrieben (vgl. Abbildung 1.7).<sup>[108]</sup> Durch Neugestaltung der Synthese und der resultierenden Variation der organischen Reste in der Arbeitsgruppe LIMBERG<sup>[109,110]</sup>, wurde die Palette der verfügbaren Liganden deutlich erweitert. Ausgehend von dem Ligandvorläufer **L'H<sub>3</sub>** mit drei Silanoleinheiten wurden bisher nur wenige Metallsilanolatkomplexe synthetisiert; allesamt wurden von der Arbeitsgruppe LIMBERG publiziert.

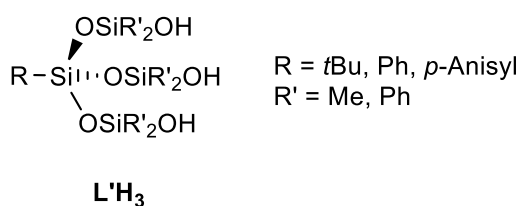
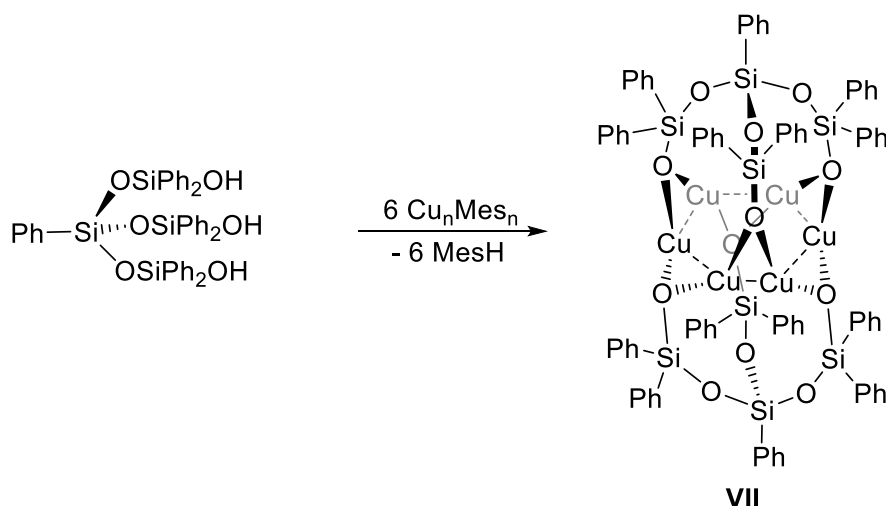


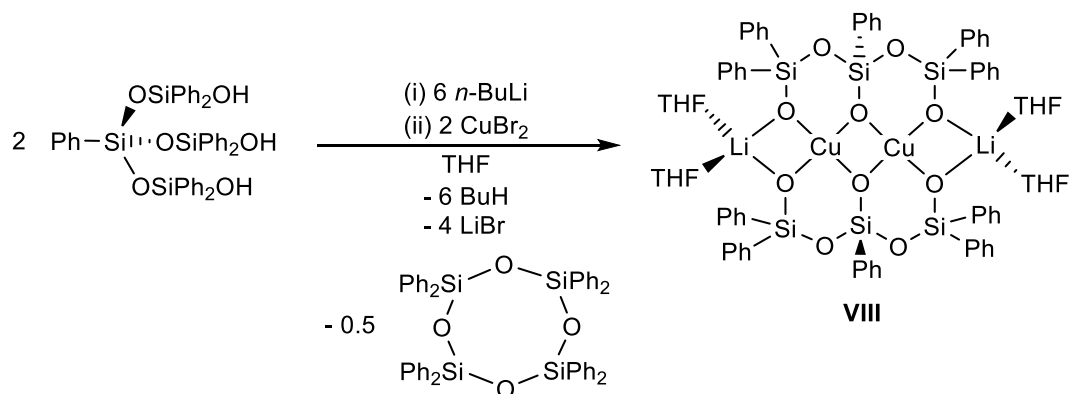
Abbildung 1.7: Ligandvorläufer  $\text{L}'\text{H}_3$ , mit verschiedenen organischen Resten an den Siliziumatomen; für  $\text{R} = t\text{Bu}$  und  $\text{R}' = \text{Me}$ ; [108] für  $\text{R} = \text{R}' = \text{Ph}$ ; [110] für  $\text{R} = p\text{-Anisyl}$  und  $\text{R}' = \text{Ph}$  [109]

Wird der Ligandvorläufer  $\text{L}'\text{H}_3$  mit einem Kupfer(I)salz wie  $\text{Cu}_n\text{Mes}_n$  zur Reaktion gebracht, so entsteht der interessante, hexanukleare Kupfersiloxidkomplex **VII** in dem zwei Silanolatliganden von zwei Seiten einen Ring aus sechs Kupferionen koordinieren (siehe Schema 1.9). [110]



Schema 1.9: Synthese des hexanuklearen Kupfersiloxidkomplexes **VII** ausgehend vom tripodalen Ligandvorläufer  $\text{L}'\text{H}_3$  unter Verwendung eines basischen Kupfer(I)salzes.

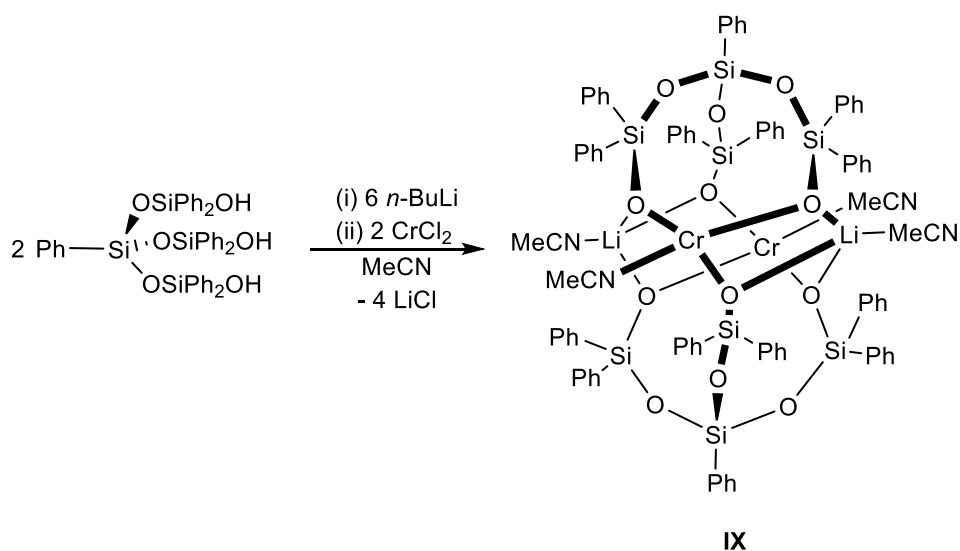
Wird der Ligandvorläufer  $\text{L}'\text{H}_3$  allerdings nach Deprotonierung mit einem Kupfer(II)salz zur Reaktion gebracht, so wird eine gänzlich andere Verbindung erhalten: Der tripodale Siloxidligand  $\text{L}'\text{H}_3$  bleibt nicht intakt, sondern eliminiert eine „ $\text{SiPh}_2\text{O}$ “-Einheit und es entsteht der tetranukleare Kupfersilanolatkomplex **VIII** (vgl. Schema 1.10). Vier abgespaltene Silikon-Einheiten bilden jeweils ein Molekül Octaphenylcyclotetrasiloxan, wie mittels  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie nachgewiesen werden konnte. [110]



Schema 1.10: Die Umsetzung des tripodalen Ligandvorläufers **L'H<sub>3</sub>** mit einem Kupfer(II)salz führt zur Abspaltung einer Silikon-Einheit und zur Bildung des tetranuklearen Kupferkomplexes **VIII** mit quadratisch planar koordinierten Kupferzentren.

Die zwei Kupferionen von Komplex **VIII** werden von den Silanolatliganden in verzerrt quadratisch planarer Art und Weise koordiniert und die resultierenden negativen Ladungen werden, wie auch schon in den Metallkomplexen des dipodalen Liganden **LH<sub>2</sub>**, durch Lithiumionen ausgeglichen. Ob die Abspaltung der Silikon-Einheit durch die zugesetzte Base oder das Metallsalz initiiert wird, war zunächst nicht offensichtlich und bedurfte weiterer Untersuchungen.

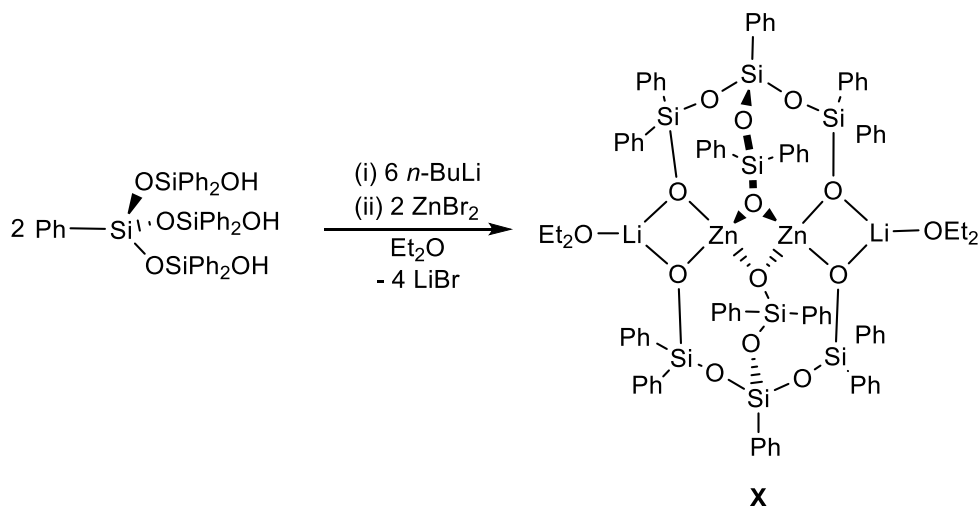
Wird diese Reaktion analog mit Chrom(II)chlorid anstelle von Kupfer(II)bromid durchgeführt (siehe Schema 1.11), so wird der strukturell abweichende Komplex **IX** erhalten.<sup>[111]</sup>



Schema 1.11: Bildung des tetranuklearen Chromkomplexes **IX** des tripodalen Siloxidliganden **L'H<sub>3</sub>** durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Reaktion mit Chrom(II)chlorid.



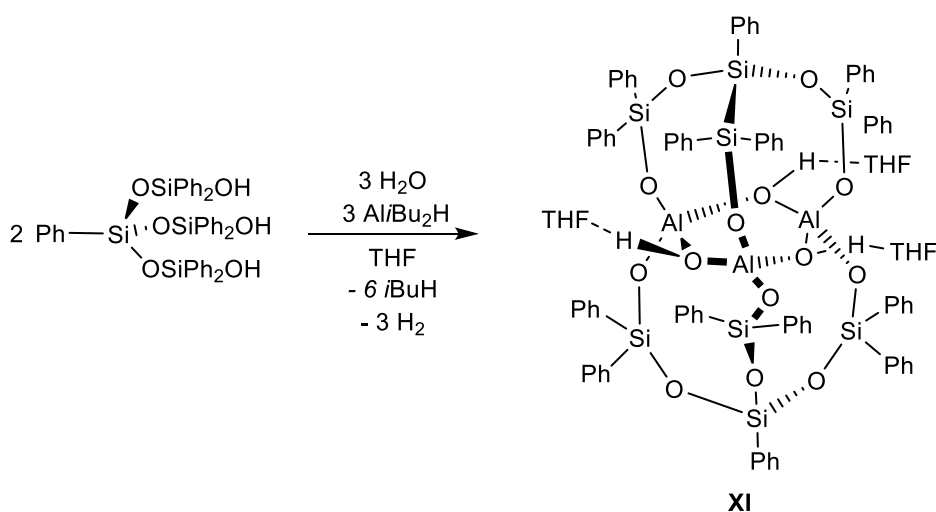
Der Ligand **L'H<sub>3</sub>** bleibt in diesem Falle komplett erhalten, was dafür spricht, dass der Kontakt mit den Kupferionen zur Fragmentierung des Liganden führt und nicht die verwendete Base. Wiederum werden zwei Metallionen koordiniert. Jeder der tripodalen Liganden **L'<sup>3-</sup>** koordiniert dabei mit zwei seiner Silanolfunktionen an einem Chromion und die dritte Silanolfunktion koordiniert am jeweils anderen Chromion. Auf diese Weise werden achtegliedrige Silanolat-Chrom-Ringe gebildet. Um auszuschließen, dass die Zersetzung von **L'H<sub>3</sub>** mit der eingesetzten Base zusammenhängt, wurde eine analoge Reaktion mit Zink(II)ionen durchgeführt. Es wurde wiederum mit *n*-Butyllithium deprotoniert und das resultierende Silanolat anschließend mit Zinkbromid zur Reaktion gebracht (siehe Schema 1.12). Auch in diesem Fall blieb der Ligand vollständig erhalten, so dass der tetranukleare Zinkkomplex **X** gebildet wurde, in dem die zwei Zinkionen von zwei tripodalen Silanolatliganden jeweils tetraedrisch umgeben werden. Zusätzlich werden wieder zwei Lithiumionen koordiniert, die die überschüssige Ladung ausgleichen. Damit wurde auf zwei unterschiedlichen Wegen gezeigt, dass die Fragmentierung des Liganden bei Umsetzung mit Kupfer(II)salzen nicht durch die eingesetzte Base induziert wird, sondern von der Art des zugesetzten Metallsalzes abhängt.<sup>[110]</sup>



Schema 1.12: Tetranuklearer Zinksilanolatkomplex **X** mit zwei koordinierenden tripodalen Siloxidliganden, die die Zinkionen in tetraedrischer Weise umgeben. Der Ligand **L'<sup>3-</sup>** bleibt bei der Reaktion intakt.

Ein weiteres mögliches Strukturmotiv für den tripodalen Liganden **L'H<sub>3</sub>** wurde erst kürzlich publiziert:<sup>[109]</sup> Wird **L'H<sub>3</sub>** mit Diisobutylaluminiumhydrid und

stöchiometrischen Mengen Wasser zur Reaktion gebracht, so bildet sich der trinukleare Aluminiumsiloxidkomplex **XI** (siehe Schema 1.13).

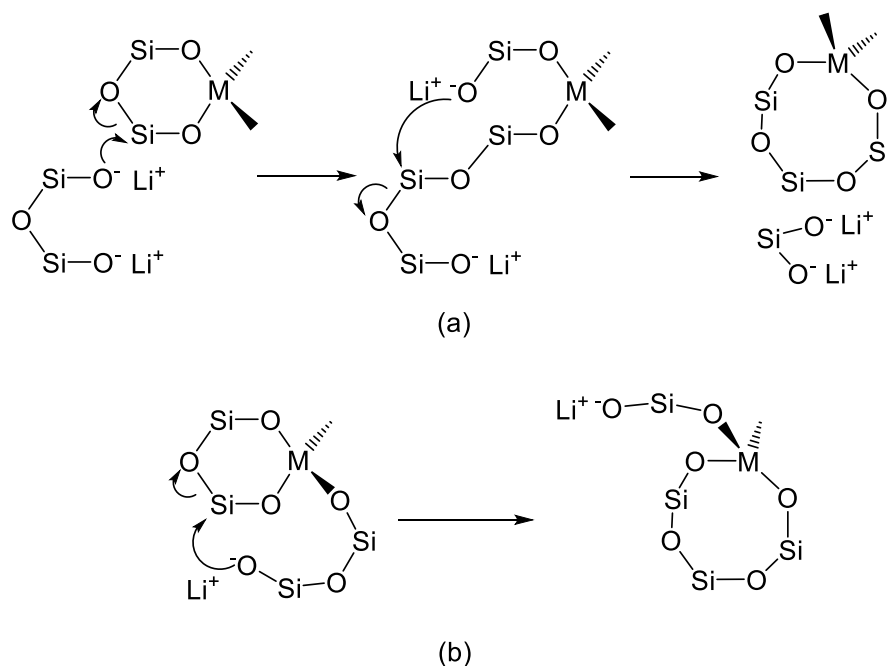


Schema 1.13: Trinuklearer Aluminiumsiloxidkomplex **XI**, welcher ausgehend von **L'H<sub>3</sub>** in Gegenwart von Wasser erhalten werden kann.

**XI** kann als ein Zwischenprodukt der Hydrolyse von Diisobutylaluminiumhydrid auf dem Weg zu festem Aluminiumhydroxid verstanden werden. Dabei werden sechs Protonen des (Al(OH)<sub>3</sub>)-Trimers durch Silyleinheiten substituiert, die durch zwei tripodale Silanolliganden zur Verfügung gestellt werden.

### 1.6.3 Reorganisationsreaktionen von Silanolatliganden

Wie bereits im letzten Abschnitt bei der Synthese der Verbindung **VIII** (vgl. Schema 1.10) ersichtlich, ist es möglich, dass Silanolligandvorläufer nicht den final koordinierenden Silanolatliganden entsprechen. Nicht selten unterliegen die Liganden während der Metallierung oder auch während der Deprotonierung einer Umstrukturierung. Diese Tatsache erschwert die Vorhersage der Struktur von Metallsilanolatkomplexen und die Auswahl der Reagenzien. Typisch für den Ligandvorläufer **LH<sub>2</sub>** ist die in Schema 1.14 dargestellte Ringerweiterung: Dadurch werden nach Koordination des Metalls anstelle von sechsgliedrigen Ringen achtgliedrige Ringe erhalten. SULLIVAN und Mitarbeiter haben diese Art von Reaktionen bereits 1996 untersucht.<sup>[93]</sup>



Schema 1.14: Postulierte Ringerweiterungsmechanismen am dipodalen Silanolatliganden nach SULLIVAN und Mitarbeitern; (a) intermolekularer Mechanismus, (b) intramolekularer Mechanismus; M = Metall; die organischen Reste an den Siliziumionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen.<sup>[93]</sup>

Da einige Metallionen mit diesen Silanolatliganden je nach Reaktionsbedingungen sowohl sechsgliedrige als auch stabile achtgliedrige Komplexe bilden, gehen die Autoren davon aus, dass die Umstrukturierung durch die zugegebene Base induziert wird. Zudem geben sie auch zwei mögliche Mechanismen an (vgl. Schema 1.14 (a) und (b)), die von EDELMANN und Mitarbeitern analog für Natriumionen nachgewiesen werden konnten.<sup>[112]</sup>

Auf die Frage, warum sich die Ringerweiterung nicht beliebig lange fortsetzt, bzw. warum selektiv Komplexe mit achtgliedrigen Ringen gebildet werden, geben die Autoren die unterschiedliche Elektrophilie der Siliziumatome in unterschiedlich großen Ringen als möglichen Grund an, wodurch ein weiterer Angriff erschwert wird.<sup>[93]</sup> Für die Ringgröße der Metallsilanolatkomplexe ist die verwendete Base nicht der einzige Faktor, da für ein und dieselbe Base Metallsilanolatkomplexe mit unterschiedlichen Ringgrößen erhalten werden können. Ebenso gilt dies für die verwendeten Metalle: Wird beim gleichen Metallion die Base variiert, so unterscheiden sich auch hier die Produkte hinsichtlich der Ringgröße. Es scheint also die Kombination aus verwendeter Base und zu koordinierendem Metall zu sein, die

die Zusammensetzung eines Metallsilanolatkomplexes, der ausgehend von **LH<sub>2</sub>** gebildet wird, bestimmt.<sup>[107]</sup>

Die Reaktion des Tetraphenyldisilanol zum Zirkoniumsiloxidkomplex **I** aus Abschnitt 1.6.2, bei dem das koordinierende Disilanol erst *in situ* generiert wird, ist auch ein Beispiel für solch eine Reorganisation bzw. in diesem Falle Kondensationsreaktion. Die Triebkraft für diese Reaktion liegt wahrscheinlich in der Verringerung der Ringspannung durch die Erweiterung des gebildeten Ringes um zwei weitere Atome.<sup>[82]</sup>

Interessanterweise scheint die Stabilität hinsichtlich solcher Reorganisationen und Kondensationsreaktionen auch von den organischen Resten am Silizium abzuhängen. So werden Kondensationsreaktionen für das Derivat Tetratertbutyldisilanol nicht beobachtet, weshalb auch die Rolle des räumlichen Anspruchs der Substituenten nicht außer Acht zu lassen ist.<sup>[82]</sup>

Für den tripodalen Liganden **L'H<sub>3</sub>** ist ebenfalls mindestens eine Umstrukturierung bekannt, die jedoch anders als beim dipodalen Liganden **LH<sub>2</sub>** nicht zur Erweiterung, sondern zu einer Abspaltung von Silikon-Einheiten führt. So wurde, wie im Abschnitt 1.6.2 beschrieben, nach Reaktion von **L'H<sub>3</sub>** mit *n*-Butyllithium und anschließender Umsetzung mit einem Kupfersalz nicht der Kupferkomplex des tripodalen Liganden **L'<sup>3-</sup>** erhalten, sondern vom Liganden wurde formal eine „SiPh<sub>2</sub>O“-Einheit abgespalten. Der resultierende Ligand ist immernoch tripodal, die Anordnung der Silanolatfunktionen ermöglicht jedoch nun eine quadratisch planare Koordination, wie sie von den Kupferionen bevorzugt wird. Die Abspaltung der Silikon-Einheiten wurde in diesem Falle eindeutig nicht von der verwendeten Base induziert, da ein analog synthetisierter Zinkkomplex vom intakten Silanolatliganden koordiniert wird, woraus eine tetraedrische Koordinationssphäre der Zinkionen resultiert. In diesem Falle ist die Abspaltung also metallinduziert verlaufen. Die abgespaltene Silikon-Einheit bildet mit drei weiteren solchen Einheiten Octaphenylcyclotetrasiloxan, welches mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie in der vom Kupfersilanolat befreiten Reaktionslösung nachgewiesen werden konnte.

Die bereits diskutierte Schwierigkeit in der Produktvorhersage der Metallsilanolatkomplexe (siehe Abschnitt 1.6.2.1) wird durch die hier vorgestellten Umstrukturierungen der Liganden noch verstärkt.

## 1.7 Modellierung von Eisensilikaten mit Molekülverbindungen

Da sich, wie im Kapitel 1.6 beschrieben, Metallsilanolatkomplexe sehr gut eignen, um Silikate auf molekularer Basis nachzuahmen, ist es verständlich, dass sich von einfachen Silanolaten und auch Silsesquioxanen abgeleitete Eisenkomplexe hervorragend als strukturelle Modelle der Eisensilikate eignen. Während Metallkomplexe der unvollständig kondensierten Silsesquioxane allgemein schon relativ gut untersucht sind, gibt es für Eisensiloxidkomplexe mit strukturell einfacheren Silanolatliganden bisher nur wenige vollständig charakterisierte Beispiele. Der folgende Abschnitt stellt wichtige Vertreter beider Gruppen dar.

### 1.7.1 Eisensilsesquioxankomplexe

Unvollständig kondensierte Silsesquioxane eignen sich aufgrund ihrer Silanolfunktionen als Ligandvorläufer. In Abbildung 1.8 sind drei Vertreter der unvollständig kondensierten Silsesquioxane dargestellt, welche sich als potentielle Ligandvorläufer für Metallasilsesquioxane erwiesen haben.<sup>[113-117]</sup>

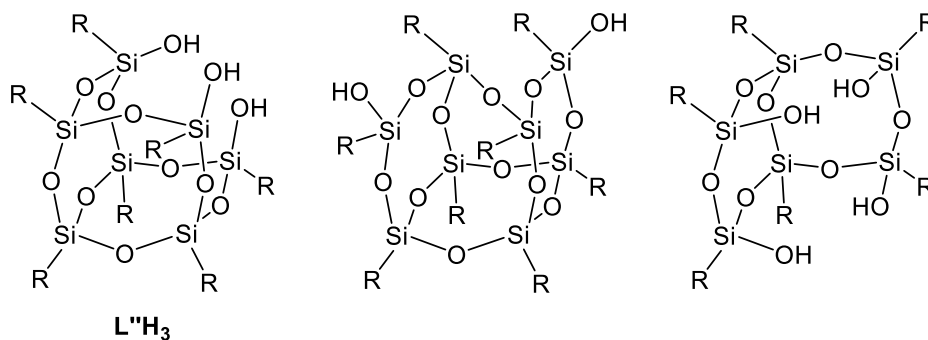
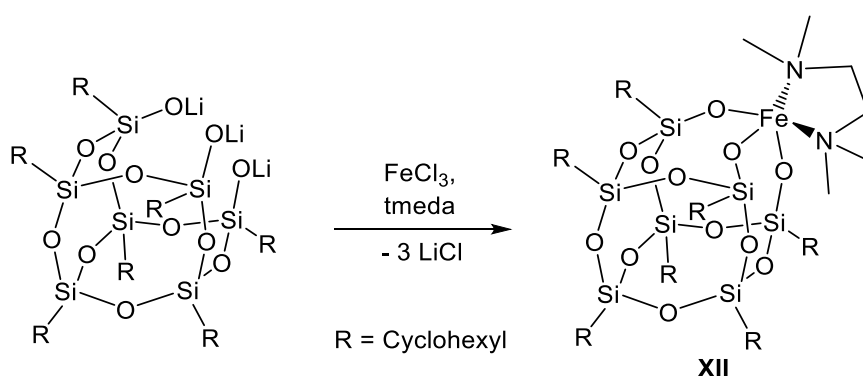


Abbildung 1.8: Drei Beispiele für unvollständig kondensierte Silsesquioxane, welche sich als Ligandvorläufer zu Synthese von Metallasilsesquioxankomplexen eignen.

Alle bislang bekannten Eisensilsesquioxankomplexe basieren auf dem gleichen Ligandvorläufer  $L''H_3$  (siehe Abbildung 1.8), der auf Arbeiten von FEHER und Mitarbeitern beruht und das bisher beste bekannte molekulare Modell für die vollständig hydroxylierte Oberfläche (111) von  $\beta$ -Cristobalit und (0001)  $\beta$ -Tridymit darstellt.<sup>[118]</sup> Durch die spezielle Anordnung seiner Hydroxylgruppen, die nach Deprotonierung befähigt sind, Metallionen zu koordinieren, weist dieser Ligandvorläufer eine vororientierte Koordinationstasche für Eisenionen mit

tetraedrischer oder quadratisch pyramidaler Ligandensphäre auf, so dass sich mit Koordination eines Metallions wiederum ein geschlossener Kubus aus Siliziumatomen und Metallion bildet.

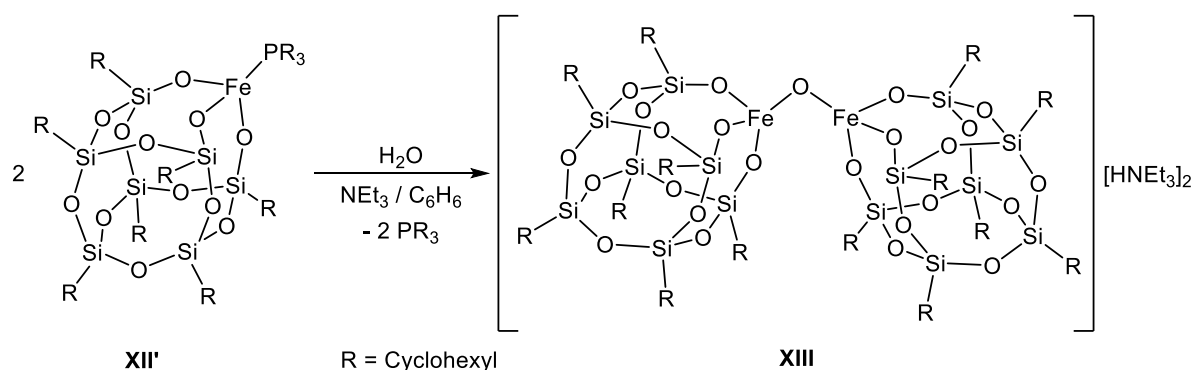
Der erste Eisensilsesquioxankomplex **XII** (siehe Schema 1.15) und damit auch das erste Beispiel für Metallasilsesquioxankomplexe mit späten Übergangsmetallen überhaupt, wurde im Jahr 2000 ausgehend vom zuvor lithiierten Ligandvorläufer **L**“**Li**<sub>3</sub> von der Arbeitsgruppe um EDELMANN dargestellt.<sup>[119]</sup>



Schema 1.15: Von der Arbeitsgruppe um EDELMANN veröffentlichter erster Eisensilsesquioxankomplex **XII** in dem eine Ecke des Silsesquioxanwürfels durch Eisen besetzt ist.

Das Eisen(III)ion liegt in Verbindung **XII** in einer quadratisch pyramidalen Koordinationssphäre vor. Die Koordinationssphäre wird von drei Silanolfunktionen des Liganden aufgespannt und zusätzlich mit tmeda abgesättigt. Alle weiteren bekannten Eisensilsesquioxankomplexe besitzen den gleichen würfelförmigen Aufbau wie **XII** und unterscheiden sich lediglich in der Art und Anzahl der zusätzlich koordinierenden Liganden an Eisenion. So wurde im Jahre 2003 von HAY und Mitarbeitern ein Eisensilsesquioxankomplex publiziert, welcher anstelle von tmeda durch einen Chloridoliganden abgesättigt wird, was zu einer tetraedrischen Koordinationssphäre am Eisenion führt. Die zusätzliche Ladung wird durch ein Tetrabutylammoniumion ausgeglichen.<sup>[120,121]</sup> 2009 wurde eine weitere Publikation zu diesem Komplex veröffentlicht, die sich mit der katalytischen Aktivität dieses Komplexes bzgl. der aeroben Oxidation von THF beschäftigt. Das dabei entstehende  $\gamma$ -Butyrolacton wurde mittels GC und IR nachgewiesen. Es konnte eine *turnover number* (TON) von etwa 80 bestimmt werden, abhängig von den organischen Resten, die sich an den Siliziumatomen des Silsesquioxanrückgrates befinden.<sup>[122]</sup>

Die Arbeitsgruppe um TUMAS synthetisierte nicht nur einen zu **XII** analogen Eisen(III)-silsesquioxankomplex mit einem Phosphanliganden anstelle des Tetramethylethylendiamins, sondern auch den ersten bekannten Silsesquioxankomplex eines zweiwertigen Eisenions. Auch dort wird die Koordinationssphäre des Eisenions durch einen Phosphanliganden abgesättigt (vgl. Schema 1.16).<sup>[123]</sup> Des Weiteren kann ausgehend vom Eisen(III)silsesquioxankomplex von TUMAS durch Reaktion mit Wasser der homodinukleare Silsesquioxankomplex **XIII** erhalten werden.<sup>[123]</sup>



Schema 1.16: Eisensilsesquioxankomplex **XII'** welcher nach Hydrolyse den dinuklearen Eisensilsesquioxankomplex **XIII** bildet, dessen Einheiten durch eine  $\mu$ -Oxo-Brücke miteinander verbunden sind.

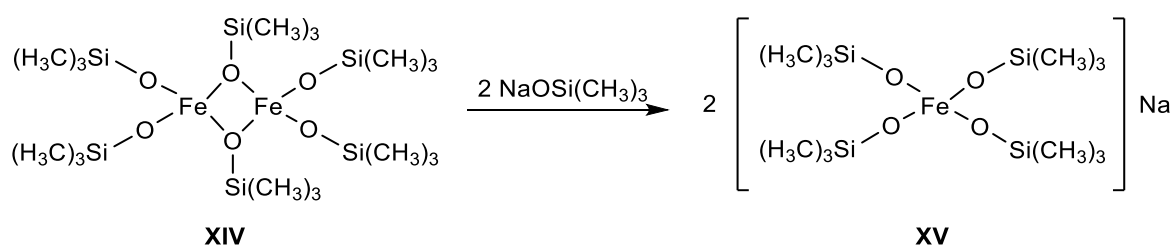
Ein Teil der erwähnten Eisensilsesquioxankomplexe wurde von den Gruppen auch auf ihre Reaktivität gegenüber Distickstoffmonoxid untersucht, um gegebenenfalls Informationen über die für eisenmodifizierte Zeolithe bekannte katalytische Oxidation von Benzol zu Phenol zu erhalten. Es wurde jedoch keine Reaktivität beobachtet, woraus die Autoren schlossen, dass das aktive Zentrum der eisenmodifizierten Zeolithe von anderer Natur sein muss.

Wenige weitere Eisensilsesquioxankomplexe sind publiziert, welche wie anfangs beschrieben jedoch alle ausgehend von dem gleichen unvollständig kondensierten Silsesquioxan hergestellt wurden. Ihre nur marginalen strukturellen Unterschiede rechtfertigen keine tiefergehende Diskussion an dieser Stelle. Der interessierte Leser sei daher auf die Literatur verwiesen.<sup>[35]</sup>

### 1.7.2 Eisensilanolatkomplexe

Neben den bereits vorgestellten Eisensilsesquioxankomplexen können zur strukturellen Modellierung von Eisensilikaten natürlich auch strukturell einfachere Eisensilanolatkomplexe verwendet werden. Die korrespondierenden Silanole weisen im Gegensatz zu unvollständig kondensierten Silsesquioxanen keine vorgefertigte Koordinationstasche für Metallionen auf, was zu einer größeren strukturellen Bandbreite der entsprechenden Metallkomplexe führt (vgl. Abschnitt 1.6.2). Aus diesem Grund sind Metallkomplexe von Silanolen, bei denen es sich nicht um unvollständig kondensierte Silsesquioxane handelt, wichtige Werkzeuge zur Modellierung der aktiven Zentren von eisenhaltigen Zeolithen, vor allem da die Struktur derselben noch nicht abschließend geklärt ist.

Ein früher Eisensilanolatkomplex **XIV** wurde im Jahre 1962 von SCHMIDBAUR und SCHMIDT beschrieben (siehe Schema 1.17). Der Komplex konnte aus der Reaktion von Natriumtrimethylsiloxid mit Eisen(III)chlorid als gelb-grüne Kristalle erhalten werden.<sup>[80]</sup> Angesichts der zu dieser Zeit noch recht eingeschränkten analytischen Methoden wurde die räumliche Struktur des erhaltenen Komplexes nicht vollständig aufgeklärt, aber aufgrund von elementaranalytischen Daten und kryoskopischen Untersuchungen wurde eine dimere Struktur postuliert.



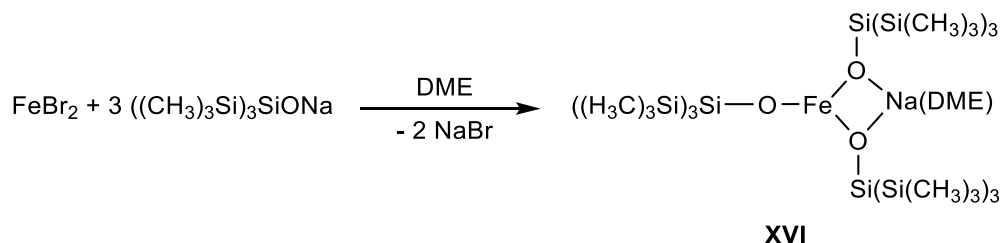
Schema 1.17: Erster beschriebener Eisensilanolatkomplex **XIV** aus dem Jahr 1962 (links) und dessen Reaktion zum mononuklearen Eisensilanolatkomplex **XV**. Die abgebildete Struktur von **XV** entspricht einer vorgeschlagenen Struktur, die jedoch nicht röntgenkristallographisch aufgeklärt wurde.

Wird der erhaltene Komplex mit zwei weiteren Äquivalenten des Natriumsilanolats zur Reaktion gebracht, so bildet sich der mononukleare Komplex **XV**, dessen Ladung durch ein Natriumion ausgeglichen wird.

Weitere Eisensilanolatkomplexe wurden erst mit einer großen zeitlichen Verzögerung publiziert: So wurde im Jahr 1997 von KORNEV und Mitarbeitern der



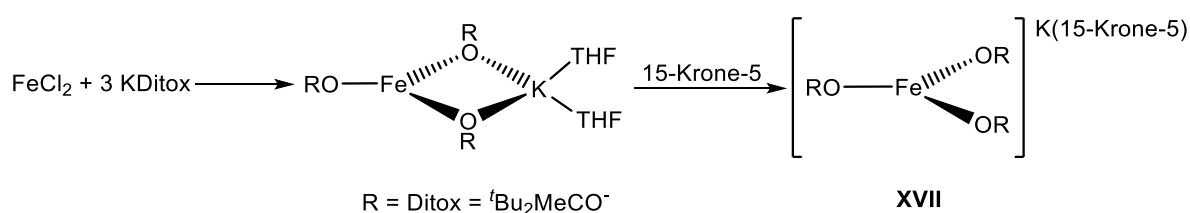
Eisenkomplex **XVI** veröffentlicht, dessen Eisen(II)ion mit nur drei besetzten Koordinationsstellen eine nicht abgesättigte Koordinationssphäre aufweist (vgl. Schema 1.18), was für Eisen(II)ionen nur sehr selten beobachtet wird.<sup>[124,125]</sup>



Schema 1.18: Eisensilanolatkomplex **XVI**, welcher 1997 von KORNEV und Mitarbeitern veröffentlicht wurde und eine selten anzutreffende, nicht abgesättigte Koordinationssphäre aufweist.

Der Komplex **XVI** wurde erhalten, nachdem Eisen(II)bromid zu einer Lösung von Tris(trimethylsilyl)silanolat in 1,2-Dimethoxyethan gegeben worden war. Das Eisenion in Verbindung **XVI** wird von drei Silanolatliganden koordiniert, von denen zwei außerdem ein Natriumion binden, das zusätzlich von einem Lösungsmittelmolekül koordiniert wird. MÖSSBAUER-spektroskopische Messungen ergaben einen *high-spin* Zustand für das Eisenion.

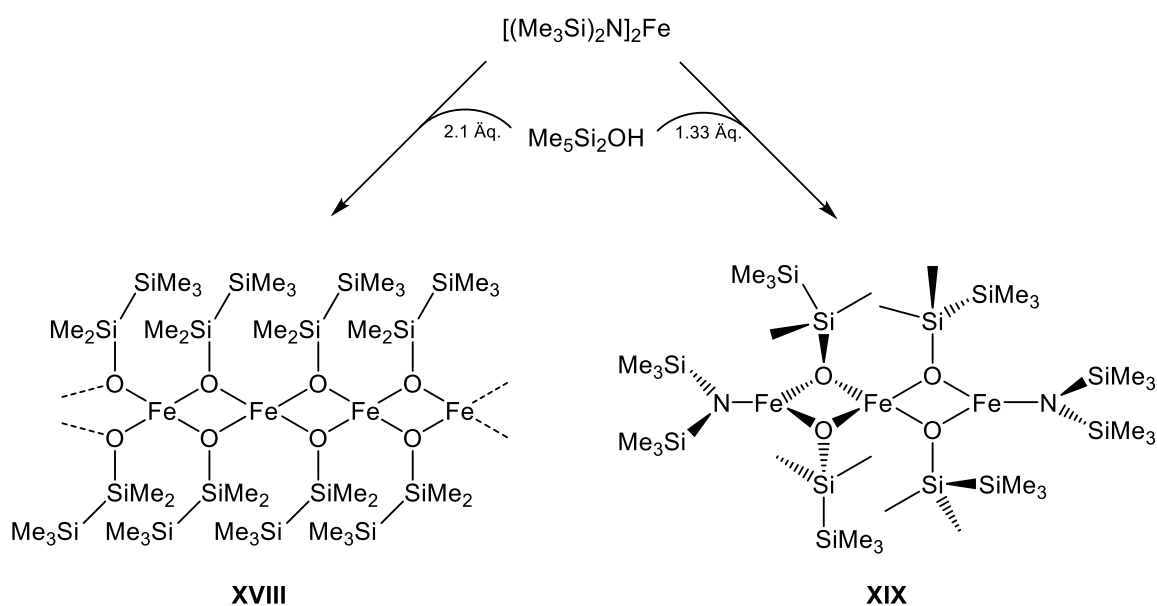
Die Koordinationsumgebung des Eisenions erinnert stark an diejenige des Eisenalkoxidkomplexes **XVII** (siehe Schema 1.19), der im Jahre 2013 von NOCERA und Mitarbeitern veröffentlicht wurde.<sup>[126]</sup>



Schema 1.19: Darstellung des koordinativ nicht abgesättigten Eisen(II)alkoxidkomplexes **XVII** von NOCERA *et al.*<sup>[126]</sup>

Wie in Schema 1.19 zu erkennen, wird das Eisenion in **XVII** nur von drei Liganden umgeben, wodurch sich eine freie Koordinationsstelle am Eisenion ergibt, was zu einer relativ hohen Reaktivität des Komplexes führt. NOCERA und Mitarbeiter untersuchten den Komplex **XVII** auf seine Reaktivität gegenüber Sauerstoffdonoren wie Iodosobenzol oder Trimethylamin-*N*-oxid und erhielten Hinweise auf die Bildung einer reaktiven Eisen(IV)oxo Spezies.

Die ersten strukturell charakterisierten mehrkernigen Eisensilanolatkomplexe wurden ebenfalls von KORNEV und Mitarbeitern synthetisiert. Ausgegangen wurde dabei von sterisch wenig anspruchsvollen Silanolen wie  $(\text{Me}_3\text{Si})_3\text{SiOH}$ ,  $\text{Me}_5\text{Si}_2\text{OH}$  oder  $\text{Me}_3\text{SiOH}$  (siehe Schema 1.20). Diese wurden ohne vorherige Deprotonierung mit basischen Eisensalzen, den sogenannten POWER-Amiden<sup>[127]</sup> zur Reaktion gebracht. Dabei wurde beobachtet, dass das Verhältnis von Silanol zu basischem Eisensalz darüber entscheidet, welche Produkte hauptsächlich gebildet werden.<sup>[128]</sup>

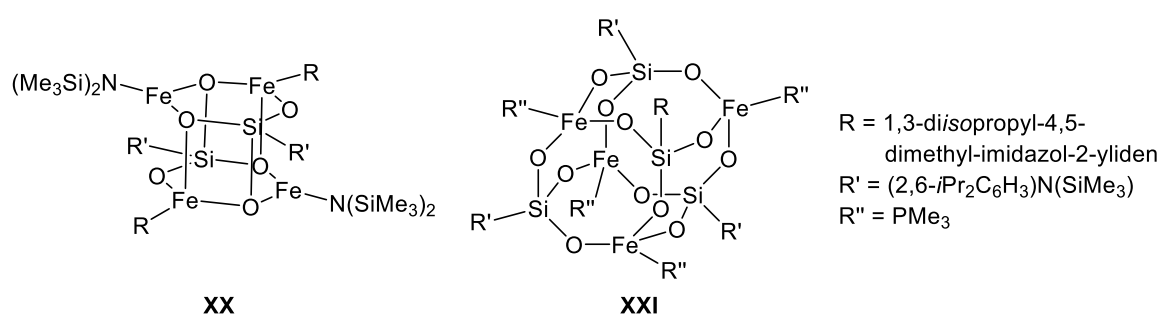


Schema 1.20: Je nachdem, welches Verhältnis der Ausgangsmaterialien bei Reaktion des Eisen-POWER-Amids mit Pentamethyldisilanol eingesetzt wird, bilden sich oligomere (**XIX**) oder polymere (**XVIII**) Strukturen.

Der räumliche Anspruch des als Ligandvorläufer verwendeten Silanols spielt dabei auch eine zentrale Rolle. Es gilt: Je größer der organische Rest am Silizium, desto eher werden kleinere, weniger aggregierte Komplexe gebildet *et vice versa*. Die kleinste aggregierte Einheit ist dabei der Komplex **XIX** mit drei Eisenionen, wobei das mittlere Eisenion tetraedrisch von Siloxidliganden umgeben ist und die beiden äußeren Eisenionen neben zwei Silanolatfunktionen noch jeweils einen der Bistrimethylsilylamidliganden tragen.

Ebenfalls ausgehend von den basischen Eisen-POWER-Amid Salzen wurden im Jahr 2004 von ROESKY und Mitarbeitern die Eisensilanolatkomplexe **XX** und **XXI** dargestellt, welche polyedrische Komplexgeometrien aufweisen. Dies ist bemerkenswert, da die polyedrische Struktur nicht durch die eingesetzten Silanole

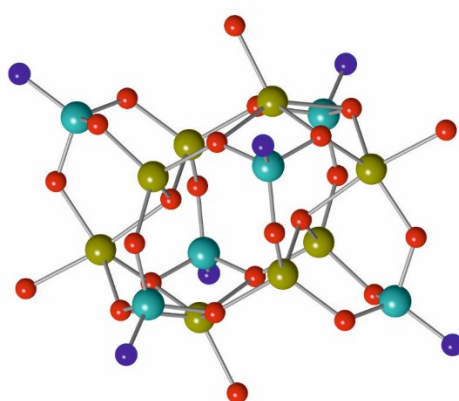
vorgefertigt war und nicht wie im Kapitel 1.7.1 von Silsesquioxanen als Ligandvorläufern ausgegangen wurde, die von vornherein eine polyedrische Struktur aufweisen.<sup>[129]</sup> Durch Umsetzung eines Silantriols  $\text{RSi}(\text{OH})_3$  ( $\text{R} = (2,6\text{-}i\text{Pr}_2\text{C}_6\text{H}_3)\text{N}(\text{SiMe}_3)$ ) mit zwei Äquivalenten Eisen(bis(trimethylsilyl)amid in Anwesenheit eines sterisch anspruchsvollen *N*-heterozyklischen Carbens als zusätzlichem Liganden konnte der Komplex **XX** (siehe Schema 1.21) erhalten werden. Die vier vorhandenen Eisenionen werden auf zwei verschiedene Arten koordiniert: Zwei der Eisenionen weisen eine trigonal planare und die anderen beiden eine tetraedrische Koordinationssphäre auf.



Schema 1.21: Die ersten beiden Beispiele für Eisenkomplexe mit polyedrischer Struktur, welche ausgehend von Silanolen synthetisiert wurden, bei denen es sich nicht um unvollständig kondensierte Silsesquioxane handelt.

Wird das Silanol anstelle des basischen Eisen(II)salzes mit Eisen(trimethylsilyl)amid, also einem basischen Eisen(III)salz zur Reaktion gebracht, so wird Trimethylsilylamin eliminiert und es entsteht der Eisensiloxidkomplex **XXI**, der in Gegenwart von Trimethylphosphan kristallisiert werden kann und dessen Struktur einem Würfel entspricht. Die Eisen- und Siliziumatome besetzen dabei abwechselnd die Ecken des Würfels, während sich die Sauerstoffatome auf den Kanten des Würfels befinden. Alle vier Eisen(III)ionen sind somit tetraedrisch durch drei Silanolatliganden und einen zusätzlich koordinierenden Phosphanliganden koordiniert. An Verbindung **XXI** wurden Messungen der magnetischen Suszeptibilität durchgeführt, die auf antiferromagnetische Kopplung der vier Eisenionen hindeuten. Wird das Verhältnis von Silanolat zu basischem Eisen(II)salz von 1:2, wie im Falle der Synthese von **XX**, auf 3:4 verändert und außerdem der zusätzlich koordinierende Coligand weggelassen, so wird ein anderes Produkt erhalten (siehe Abbildung 1.9).<sup>[130]</sup> Der Eisensilanolatkomplex **XXII** enthält einen Eisensilanolatkern

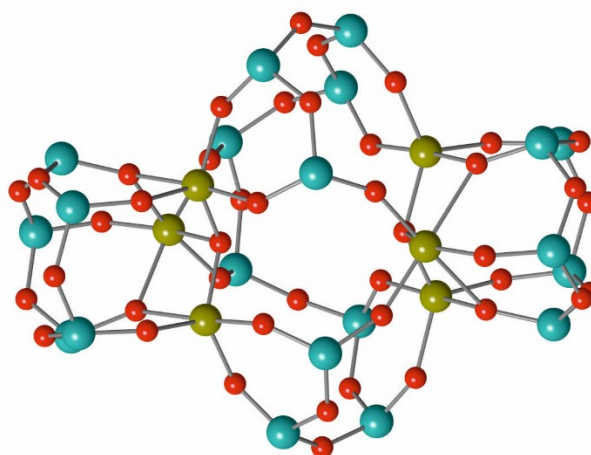
mit acht Eisenionen, der sich aus zwei gleichartigen tetranuklearen Eisen(II)einheiten zusammensetzt. Jede dieser Einheiten enthält drei Eisenionen mit annähernd tetraedrischer Koordinationssphäre und ein Eisenion in trigonal bipyramidaler Koordinationssphäre. Die weiteren Bestandteile des Kerns sind eine  $\text{SiO}_3$ -Einheit, eine  $\mu_3\text{-OH}$ -Gruppe und zwei  $\text{Si}(\text{OH})_2$ -Untereinheiten. Letztere entsteht im Rahmen einer Selbstkondensation des Ligandvorläufers, wobei Wasser und das Disiloxantetrol  $[(\text{RSi}(\text{OH})_2)_2\text{O}]$  entstehen. Die Autoren benennen das basische Eisensalz als Initiator für diese Reaktion.



XXII

Abbildung 1.9: Struktur des polyedrischen Eisensiloxidkomplexes, welcher von ROESKY und Mitarbeitern publiziert wurde, im Festkörper. Die meisten Substituenten an den Silizium- und Eisenionen wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen, Si (hellblau), Fe (grün), O (rot) und N (dunkelblau).

LEVITSKII *et al.* veröffentlichten 2007 einen noch komplexeren Eisensilanolatcluster als der von ROESKY und Mitarbeitern beschriebene.<sup>[131]</sup> Der Komplex **XXIII** enthält sechs Eisen(III)ionen, von denen vier eine trigonal pyramidale Umgebung und zwei eine oktaedrische Ligandumgebung aufweisen (siehe Abbildung 1.10). Der Komplex ist ein Beispiel für Eisensilanolatkomplexe, die eine  $\mu$ -Oxo-Brücke zwischen zwei Eisenionen aufweisen; dieses Strukturmotiv wurde für käfigartige Metallsilanolatkomplexe bislang nur selten beobachtet.



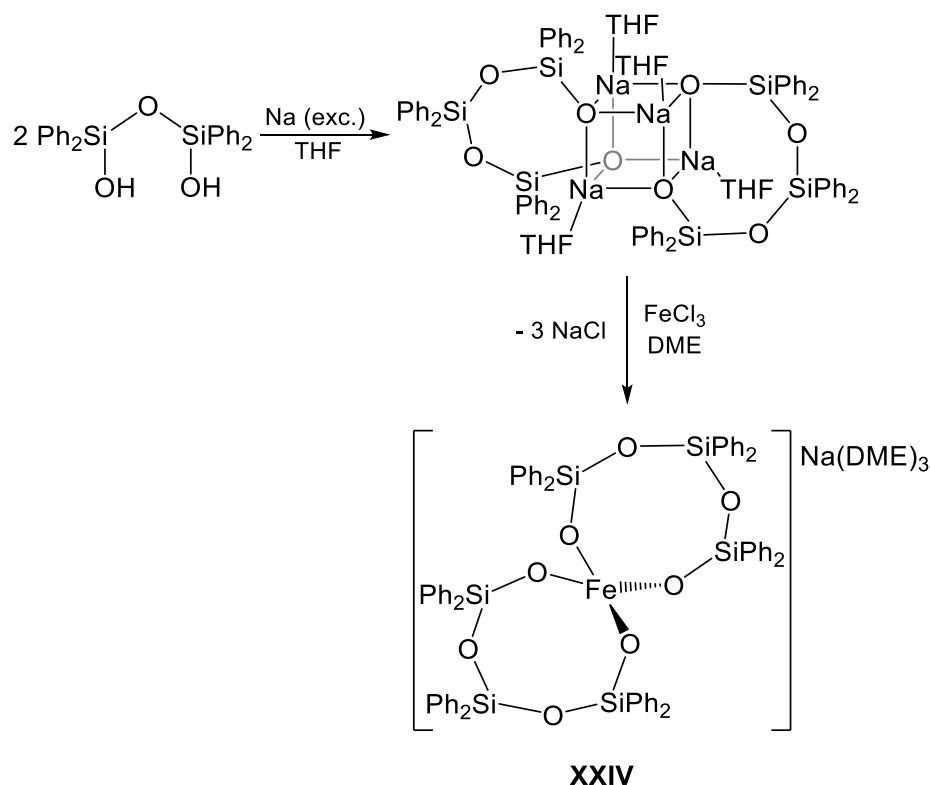
**XXIII**

Abbildung 1.10: Struktur des von LEVITSKII *et al.* veröffentlichten Eisensiloxidclusters **XXIII** im Festkörper, organische Reste wurden der Übersichtlichkeit halber weggelassen, Fe (grün), Si (hellblau), O (rot).<sup>[131]</sup>

Die Synthese des Eisensiloxidclusters **XXIII** erfolgte durch Darstellung des Liganden *in situ* ohne zwischenzeitliche Aufarbeitung. Dazu wurde Phenyltrichlorsilan zunächst hydrolysiert, das resultierende Polyphenylsiloxan mit einer natriumhaltigen Base deprotoniert und anschließend direkt mit Eisen(III)chlorid umgesetzt, wobei die Natriumionen teilweise durch Eisenionen ersetzt wurden. Es wurden MÖSSBAUER- und SQUID-Messungen durchgeführt, die beide den *high-spin* Zustand der sechs Eisenionen nachwiesen. Die Spins von vier der Eisenionen sind antiferromagnetisch gekoppelt und gleichen sich somit gegenseitig aus, während die anderen beiden Eisenionen parallele Spins aufweisen.

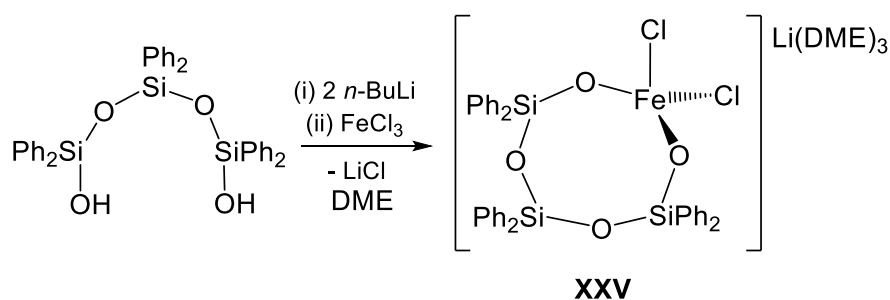
Die Arbeitsgruppe um EDELMANN veröffentlichte im Jahre 2015 weitere Eisensilanolatkomplexe, die ausgehend vom im Abschnitt 1.6.1 vorgestellten Liganden **LH<sub>2</sub>** erhalten werden konnten.<sup>[112]</sup> Dazu wurde der Ligandvorläufer zunächst mit elementarem Natrium zur Reaktion gebracht, wobei ein Natriumsilanolatcluster entsteht, dessen Struktur im Festkörper sogar mittels Röntgenkristallstrukturanalyse untersucht werden konnte (vgl. Schema 1.22). Anschließende Umsetzung mit Eisen(III)chlorid in THF und Kristallisation aus Dimethoxyethan (DME) führte zum Eisensilanolatkomplex **XXIV** mit einem tetraedrisch koordinierten Eisenion, das von zwei der bidentat koordinierenden Silanolatliganden umgeben wird. Die daraus resultierende negative Ladung wird durch ein zusätzlich koordinierendes Natriumion, welches seinerseits von Lösungsmittelmolekülen umgeben ist, ausgeglichen. Verbindung **XXIV** ist ein weiteres Beispiel für die bereits im Abschnitt 1.6.3 besprochenen

Umstrukturierungsmöglichkeiten von Silanolatliganden während der Komplexbildung mit Metallen oder der Deprotonierung mit bestimmten Basen. In diesem Fall fand die Umstrukturierung, wie in dem Schema 1.22 zu erkennen, bereits bei der Deprotonierung mit elementarem Natrium statt.



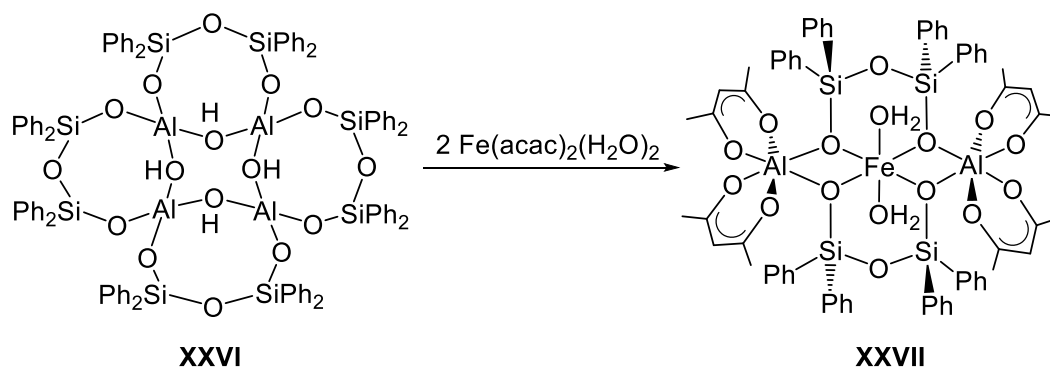
Schema 1.22: Synthese des Eisentrisiloxandiolatkomplexes **XXIV** ausgehend von **LH<sub>2</sub>** durch Umstrukturierung des Liganden.

Wird anstelle des Disiloxanliganden **LH<sub>2</sub>** direkt der in **XXIV** koordinierende Trisiloxanligandvorläufer eingesetzt, mit *n*-Butyllithium deprotoniert und anschließend wiederum mit Eisen(III)chlorid zur Reaktion gebracht, so wird der Eisensilanolatkomplex **XXV** erhalten, in dem das Eisenion nur von einem Silanolatliganden koordiniert wird (siehe Schema 1.23). Die restliche Koordinationssphäre wird durch Chloridoliganden abgesättigt und die daraus resultierende negative Ladung wiederum durch ein Alkalimetallion, in diesem Fall Lithium, ausgeglichen. Für das Eisenion ergibt sich dabei eine fast ideale tetraedrische Koordinationssphäre von zwei Disilanolatliganden und zwei weiteren Chloridoliganden.



Schema 1.23: Synthese des Eisensilanolatkomplexes **XXV** ausgehend vom Disilanol durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Reaktion mit Eisen(III)chlorid unter Abspaltung von Lithiumchlorid.

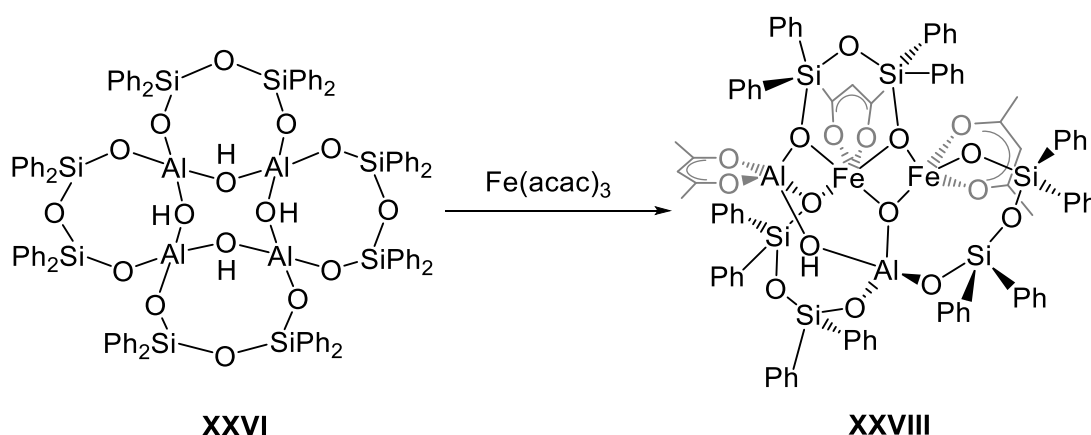
Erst vor kurzem wurden weitere Eisensilanolatkomplexe von der Arbeitsgruppe um VEITH veröffentlicht. Durch Umsetzung vom tetrameren Aluminosiloxan **XXVI**,<sup>[103]</sup> mit wasserhaltigem Eisen(II)acetylacetonat in Toluol und Diethylether konnte der Eisenaluminosiloxidkomplex **XXVII** erhalten werden, der neben einem aluminium- und siliziumhaltigen Liganden auch Eisen enthält und somit ein gutes strukturelles Modell für eisenhaltige Zeolithe sein dürfte (siehe Schema 1.24).<sup>[101]</sup> Das Eisenion wird in diesem Komplex oktaedrisch von vier Disilanolatliganden sowie zwei Molekülen Wasser umgeben. Die Acetylacetonatoliganden wurden vollständig vom Eisen- auf die Aluminiumionen übertragen.



Schema 1.24: Synthese des Eisenaluminosilanolatkomplexes **XXVII** als molekulares Modell für eisenmodifizierte Zeolithe, welches ausgehend vom tetrameren Aluminosiloxanliganden **XXVI** von VEITH und Mitarbeitern synthetisiert werden konnte.<sup>[101]</sup>

Beim Wechsel der Oxidationsstufe des Eisens von zwei auf drei, d.h. Einsatz von Eisen(III)acetylacetonat als Reagenz mit veränderter Stöchiometrie, führt wiederum zu einem anderen Eisenaluminosilanolatkomplex (vgl. Schema 1.25). Die Verbindung **XXVIII** weist zwei Eisenionen auf, die auf unterschiedliche Weisen koordiniert

werden. Eines der Eisenionen wird annähernd oktaedrisch von einem Acetylacetonatoliganden und vier Silanolatfunktionen umgeben, während das zweite Eisenion trigonal bipyramidal von Acetylacetonato- und Silanolatfunktionen sowie von einem verbrückenden Sauerstoffatom umgeben wird. Die Acetylacetonatoliganden wurden in diesem Fall nur teilweise auf die Aluminiumionen übertragen, jeweils einer ist an den Eisenionen verblieben. Durch die unsymmetrische Anordnung der Acetylacetonatoliganden ergibt sich ein unsymmetrisches Molekül mit unterschiedlichen Koordinationsumgebungen für die Metallionen. So wird eines der Aluminiumionen tetraedrisch umgeben, während das Aluminiumion, auf das der Acetylacetonatoligand übertragen wurde – wie eines der Eisenionen – ebenfalls trigonal bipyramidal umgeben wird.



Schema 1.25: Die Reaktion des Aluminosiloxans **XXVI** mit Eisen(III)acetylacetonat führt zu einem tetranuklearen Eisenaluminosiloxan **XXVIII**, dessen Ligandrückgrat einer Umstrukturierung unterworfen wurde.

Wie auch schon im Falle des Komplexes **XXVII** findet bei dieser Synthese eine Abspaltung von Teilen des Liganden statt. Dieser Umstand macht ein Ausgleichen der Gleichung schwierig, da die entstehenden Nebenprodukte nicht weiter analysiert wurden. Diese Reorganisation des Liganden unterstreicht erneut, dass die eingesetzten Ligandvorläufer in den entstehenden Komplexen oftmals nicht mehr ihre ursprüngliche Zusammensetzung besitzen und wie unvorhersehbar die Synthesen von Metallsilanolaten trotz intensiver Forschung immernoch sind. Aufgrund der Zusammensetzung des Komplexes mit Eisenionen in einer Aluminosiloxan-Umgebung handelt es sich auch bei **XXVII** um ein gutes strukturelles Modell für eisenmodifizierte Zeolithe. Untersuchungen zur Reaktivität dieses



Komplexes als Katalysator für Oxidationsreaktionen, motiviert durch die mögliche strukturelle Analogie zur Oberflächen-Spezies von eisenhaltigen Zeolithen, gibt es bisher keine.

## 1.8 Eisen(II) in quadratisch planarer Koordinationssphäre mit *high-spin* Konfiguration

Betrachtet man Eisen(II)komplexe in Hinblick auf die Koordinationssphäre des Eisens, so fällt auf, dass die  $d^6$ -Eisenionen bei vier Liganden und *high-spin* Konfiguration eine tetraedrische Umgebung bevorzugen. Für vier Liganden wäre theoretisch auch eine quadratisch planare Umgebung möglich, jedoch wird diese nur in seltenen Fällen eingenommen: In der quadratisch planaren Koordinationssphäre liegt das  $d_{x^2-y^2}$ -Orbital energetisch deutlich höher als die restlichen d-Orbitale (vgl. Abbildung 1.11). Dieses Orbital zu besetzen ist demnach energetisch sehr ungünstig. Durch *low-spin* Konfigurationen bleibt dieses Orbital unbesetzt, wie es z.B. in Eisenporphyrinen der Fall ist,<sup>[132]</sup> was eine deutlich größere Ligandenfeldstabilisierungsenergie zur Folge hat. Daraus folgt, dass sich quadratisch planare Eisen(II)-Komplexe vor allem mit *low-spin* oder *intermediate-spin* Konfigurationen bilden und eine *high-spin* Konfiguration fast immer mit einer tetraedrischen Koordinationssphäre einhergeht.

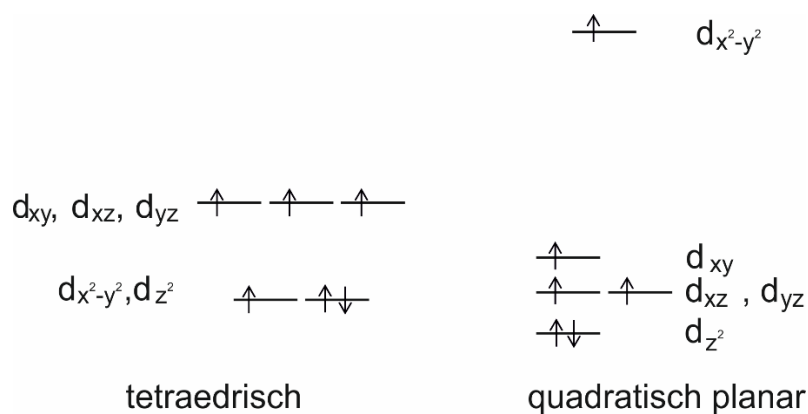


Abbildung 1.11: Vergleich der Orbitalschemata der d-Orbitalaufspaltung von tetraedrischer und quadratisch planarer Ligandensphäre für ein  $d^6$ -Metall in *high-spin* Konfiguration.

Im Bereich der Festkörperchemie sind einige wenige Beispiele für die Kombination aus quadratisch planarer Koordinationssphäre mit *high-spin* Konfiguration bekannt, wie z.B. das natürlich vorkommende Eisensilikat Gillespit (siehe Abschnitt 1.2) oder einige Keramiken wie  $\text{SrFe}^{\text{II}}\text{O}_2$ .<sup>[17,133–139]</sup>

Bis vor wenigen Jahren wurde angenommen, dass die Kristalleffekte die Eisenionen in solch eine Umgebung zwingen, welche für molekulare Analoga nicht realisierbar

sind. Und tatsächlich gibt es für die molekulare Variante bisher nur wenige Beispiele, die allesamt erst im letzten Jahrzehnt veröffentlicht wurden. Die ersten beiden wurden im Jahr 2011 und 2012 von KLÜFERS<sup>[140]</sup> (**XXIX**) sowie DOERRER<sup>[141]</sup> (**XXX**) und Mitarbeitern veröffentlicht und basieren auf Alkoxidliganden als einfachen Chelatbildnern (siehe Abbildung 1.12), welche die Geometrie um das koordinierte Eisenion viel weniger dirigieren als das starre Silikatgerüst eines Minerals, weswegen es umso erstaunlicher ist, dass das Eisenion dennoch quadratisch planar koordiniert wird und im *high-spin* Zustand vorliegt.

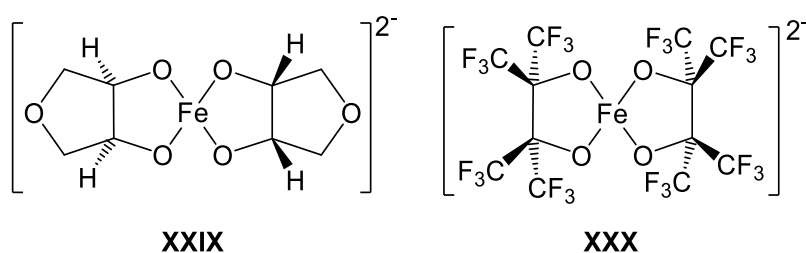
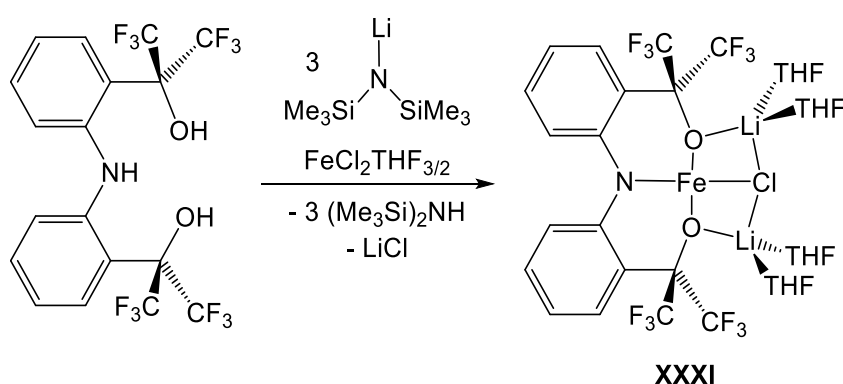


Abbildung 1.12: Die zwei ersten veröffentlichten molekularen Beispiele für Komplexe mit Eisen(II)ionen in *high-spin* Konfiguration mit quadratisch planarer Umgebung.<sup>[140,141]</sup>

KLÜFERS und Mitarbeiter erklären die ungewöhnliche Stabilität eines quadratisch planar koordinierten d<sup>6</sup>-Metalls in *high-spin* Konfiguration einerseits durch die Koordination von Sauerstoffdonoren als Schwachfeldliganden, durch welche eine *high-spin* Konfiguration ermöglicht wird. Andererseits weist der Ligand zusätzlich eine hohe Ladung und  $\pi$ -Basizität auf, was zu einer JAHN-TELLER-Destabilisierung einer möglichen tetraedrischen Koordination führt. Gleichzeitig wird die resultierende Metall-Ligand-Abstoßung durch Alkalimetallgegenionen kompensiert. Es wird also eine spürbare Trennung der negativen Ladung der Liganden und den d-Elektronen des Metalls geschaffen und dadurch der *high-spin* Zustand stabilisiert.<sup>[142]</sup> Der *high-spin* Zustand der Eisen(II)ionen wurde von KLÜFERS *et al.* durch SQUID-Messungen verifiziert. Die Ladung in Verbindung **XXX** wird durch nahe am Eisenzentrum koordinierende Lithiumionen ausgeglichen. Von der Arbeitsgruppe DOERRER wurde im Jahr 2013 ein weiterer Eisenkomplex mit *high-spin* Konfiguration und quadratisch planarer Koordinationssphäre am Eisen veröffentlicht, welcher sich in der direkten Umgebung des Eisens nicht von **XXX** unterscheidet, die Ladung wird in diesem Fall jedoch durch nicht koordinierende Ammoniumionen ausgeglichen.

Dies ist ein Beweis, dass die Geometrie nicht durch Lithiumionen als Gegenionen erzwungen wird.<sup>[143]</sup>

Im Jahr 2015 wurde, nach der Publikation eines dinuklearen Vertreters, der aus dieser Arbeit hervorging (siehe Abschnitt 3.1), ein weiterer Eisenkomplex publiziert, der die gleichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften aufweist.<sup>[144]</sup> Im Gegensatz zu den Verbindungen **XXIX** und **XXX**, wird das Eisenion in **XXXI** nicht durch vier Sauerstoffatome koordiniert. Ausgegangen wurde von einem pincerartigen Liganden, welcher nach Deprotonierung mit Lithiumhexamethyldisilylamid mit Eisen(II)chlorid in THF zur Reaktion gebracht wurde (siehe Schema 1.26).



Schema 1.26: 2015 von VEIGE und Mitarbeitern veröffentlichtes Beispiel für quadratisch planar koordiniertes Eisen(II) mit *high-spin* Konfiguration, welches von einem pincerartigen Liganden koordiniert wird.

Da Untersuchungen zu Reaktivitäten solcher Komplexverbindungen generell in Lösung stattfinden müssen, ist es wichtig zu wissen, ob die vorgestellten Komplexe in Lösung die gleichen strukturellen Eigenschaften besitzen wie im Festkörper. KLÜFERS und DOERRER stellten dazu jedoch keinerlei Untersuchungen an; bei den vorgestellten Verbindungen handelt es sich um die Ergebnisse von Röntgenbeugungsexperimenten an Einkristallen. VEIGE und Mitarbeiter legten auch Wert darauf, zu beweisen, dass der von ihnen erhaltene Komplex auch in Lösung die gleiche Struktur hat und haben daher MÖSSBAUER-Messungen an einer gefrorenen Lösung der Probe durchgeführt. Die Resultate belegen, dass sowohl die Geometrie als auch der Spinzustand in Lösung denen im Festkörper entsprechen. Weitere Komplexe, die Eisen in einer quadratisch planaren Koordinationssphäre mit *high-spin* Konfiguration enthalten, sind bis *dato* nicht bekannt, solche Komplexe stellen daher eine Rarität in der anorganischen Chemie dar.

## 2 Zielstellung

Eisenhaltige Zeolithe wurden in den vergangenen Jahren vermehrt auf ihre Eignung bezüglich der Oxidationskatalyse untersucht.

Dabei haben sie sich unter anderem als potente Katalysatoren zur Oxidation von Benzol zu Phenol oder Styrol zu Styroloxid erwiesen (vgl. Abschnitt 1.4). Die Kenntnis des aktiven Zentrums könnte Aufschluss über den bei der katalytischen Reaktion ablaufenden Mechanismus geben. Aufgrund methodischer Beschränkungen und einer Vielzahl möglicher Strukturvarianten war die Natur der katalytisch aktiven Zentren aber zu Beginn dieser Arbeit noch ungeklärt.

Zum besseren Verständnis des Reaktionsmechanismus eignet sich die Synthese von Struktureinheiten der vermuteten katalytisch aktiven Zentren in Form von Modellkomplexen, die dann spektroskopisch sowie funktionell untersucht werden können. Als molekulare Modelle mit struktureller und elektronischer Ähnlichkeit zu Silica-Oberflächen eignen sich insbesondere Silanole und unvollständig kondensierte Silsesquioxane (vgl. Abschnitt 1.7.2). Deren Metallkomplexe sollten die Oberflächenspezies beladener Silica-Träger strukturell gut modellieren können, weshalb zwei Silanole in dieser Arbeit als Ligandvorläufer verwendet werden sollten:

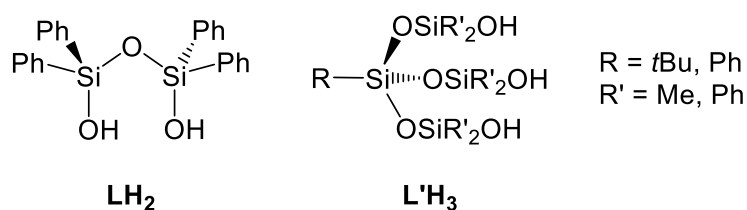


Abbildung 2.1: Die zwei Silanolverbindungen **LH<sub>2</sub>** und **L'H<sub>3</sub>**, welche als Ligandvorläufer für Eisensilanolatkomplexe eingesetzt werden sollten.

Diese Ligandvorläufer sollten nach Deprotonierung durch unterschiedliche Basen mit Eisensalzen zu Reaktion gebracht oder direkt mit basischen Eisensalzen umgesetzt werden, um Eisensilanolatkomplexe zu synthetisieren (vgl. Schema 1.2), welche dann ausführlich spektroskopisch untersucht und mit eisenhaltigen Zeolithen und

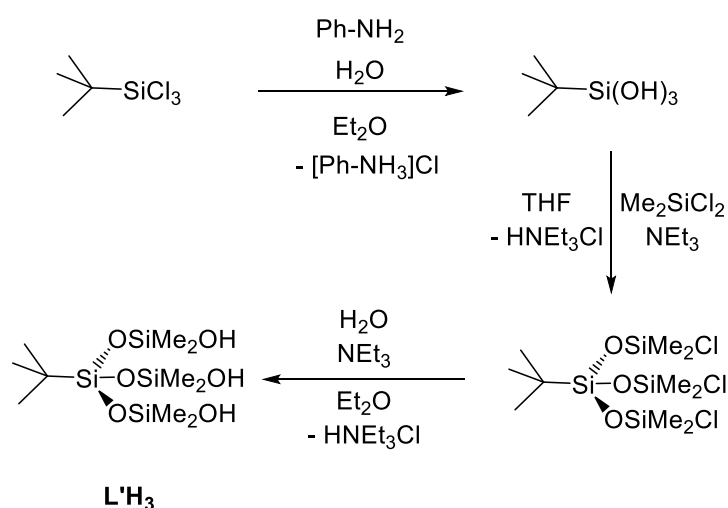
natürlichen Eisensilikaten verglichen werden sollten. Bei erfolgreicher Synthese solcher Eisensilanolatkomplexe sollten diese anschließend auch auf ihre Reaktivität in Kontakt mit Oxidationsmitteln oder gar auf ihr Potential als Oxidationskatalysatoren hin untersucht werden.

Die Untersuchung derartiger Modellsysteme könnte Aufschluss geben über die Beschaffenheit der katalytisch aktiven Zentren eisenhaltiger Zeolithe. Ferner könnten molekulare Modelle auch wertvolle Einblicke in die bislang unzureichend verstandenen Mechanismen der Bildung von Eisensilikaten geben.

### 3 Ergebnisse

#### 3.1 Der erste *high-spin* Eisensilanolatkomplex mit Eisen in quadratisch planarer Umgebung

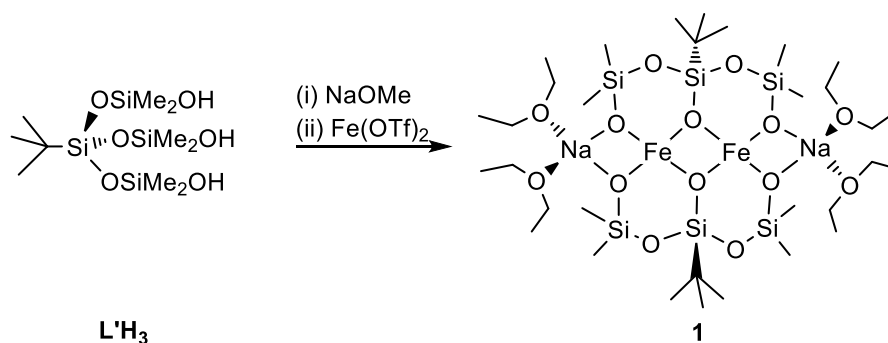
Wie bereits in Abschnitt 1.6.2 vorgestellt, sind zwar einige Metallsilanolatkomplexe bekannt, welche ausgehend vom Ligandvorläufer **L'H<sub>3</sub>** synthetisiert werden konnten, die korrespondierenden Eisensilanolatkomplexe wurden bisher aber nicht beschrieben. Die Darstellung des Ligandvorläufers gelang entsprechend der Literatursynthese<sup>[108,145]</sup> ausgehend von *tert*-Butyltrichlorsilan in einer dreistufigen Synthese:



Schema 3.1: Synthese des tripodalen Ligandvorläufers **L'H<sub>3</sub>** ausgehend von *tert*-Butyltrichlorsilan nach literaturbekannten Synthesen von ROESKY (erste Stufe) und VEITH (restliche Stufen).<sup>[108,145]</sup>

Dabei erfolgt initial die Hydrolyse von *tert*-Butyltrichlorsilan in Anwesenheit von Anilin (siehe Schema 3.1). Das so erhaltene Silantriol wird anschließend mit einem Überschuss von Dimethyldichlorsilan in Gegenwart von Triethylamin umgesetzt, wobei sich wiederum ein Trichlorsilan bildet. Dieses wird im letzten Schritt nochmals mit Wasser hydrolysiert, wobei das gewünschte Trisilanol in einer Gesamtausbeute von 21 % über die drei Stufen erhalten wird. Limitierend ist dabei die Synthese des

Trichlorsilans, welches auch mit einem großen Überschuss (80 Äq.) von Dimethyldichlorsilan nur in einer 32 %igen Ausbeute nach Destillation erhalten wird. Analog zu den Synthesen der Metallsilanolatkomplexe der Abschnitte 1.6.2 und 1.7.2 wurde der Ligandvorläufer zunächst deprotoniert und anschließend *in situ* mit einem Metallsalz (Eisen(II)triflat) versetzt (siehe Schema 3.2).



Schema 3.2: Synthese des dinuklearen Eisensilanolatkomplexes **1** ausgehend vom Ligandvorläufer **L'H<sub>3</sub>** durch Deprotonierung mit Natriummethanolat und anschließende Umsetzung mit Eisen(II)triflat.

Durch langsames Abkühlen einer konzentrierten etherischen Lösung des Produktes konnten blaue Kristalle gezüchtet werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (siehe Abbildung 3.1).

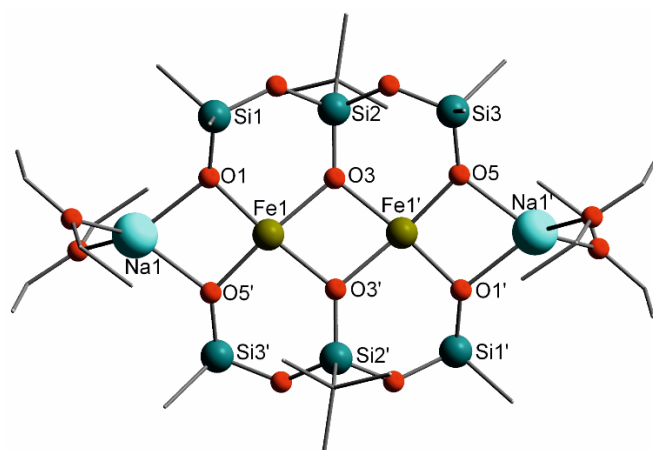
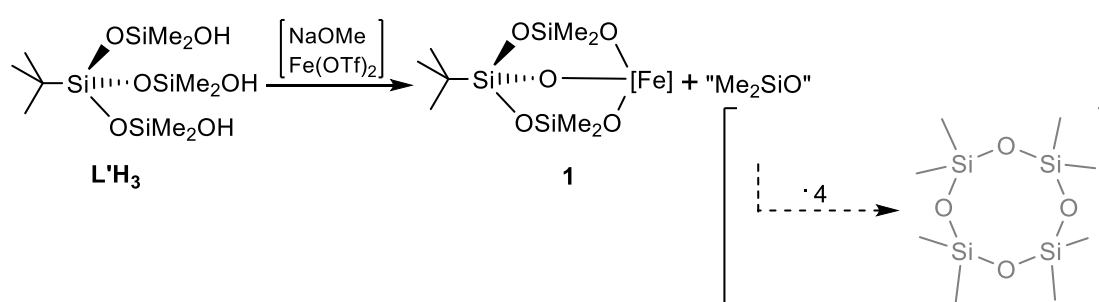


Abbildung 3.1: Struktur des Komplexes **1** im Festkörper. Wasserstoffatome sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Fe1–O1 1.959(2), Fe1–O5' 1.9596(18), Fe1–O3' 2.025(2), Fe1–O3 2.0275(19), O1–Fe1–O3 95,59(8), O5'–Fe1–O3' 96,44(8), O5'–Fe1–O1 91,96(8), O1–Fe1–O3' 164,29(8), O5'–Fe1–O3 165,56(9).



Beim Betrachten der Struktur von **1** stechen vor allem zwei Eigenschaften ins Auge: Zum einen fällt auf, dass der koordinierende Ligand nicht mehr dem eingesetzten Ligandvorläufer entspricht. Vom Ligandvorläufer wurde formal eine „Me<sub>2</sub>SiO“-Einheit abgespalten. Es ist plausibel anzunehmen, dass als Nebenprodukt Octamethylcyclotetrasiloxan oder ein ähnliches cyclisches Siloxan gebildet wird (vgl. Schema 3.3), so wie es im Rahmen der Synthese des dinuklearen Kupferkomplexes **VIII** nachgewiesen werden konnte (vgl. Abschnitt 1.6.2).<sup>[110]</sup> Nach der Bildung von **1** konnte allerdings weder NMR-spektroskopisch noch gaschromatographisch ein solches potentiell Nebenprodukt nachgewiesen werden.



Schema 3.3: Bildung eines möglichen Nebenproduktes bei Umstrukturierung von **L'H<sub>3</sub>** unter Abspaltung einer „Me<sub>2</sub>SiO“-Einheit im Zuge der Umsetzung mit Eisen(II)triflat.

Zum anderen werden die Eisenionen in **1** jeweils von vier Silanolatfunktionen umgeben, so dass sich für beide jeweils eine quadratisch planare Koordinationssphäre ergibt. Die resultierenden negativen Ladungen werden durch zwei zusätzlich koordinierende Natriumionen kompensiert, an denen außerdem zwei Diethylethermoleküle koordiniert sind. Die quadratisch planare Koordination in Kombination mit einer *high-spin* Konfiguration der Eisenionen, wie sie für diesen Komplex mittels MÖSSBAUER- und SQUID-Messungen nachgewiesen werden kann (siehe Abschnitte 3.1.2 und 3.1.3), wurde für molekulare Verbindungen bisher nur vereinzelt beobachtet (vgl. Abschnitt 1.8). Die Kristallstrukturparameter von Komplex **1** werden daher im Folgenden mit den bereits bekannten Komplexen **XXIX** und **XXX**, die eine solche Kombination aufweisen, verglichen: Die Bindungslängen der Eisen-Sauerstoffbindungen betragen für die verbrückenden Sauerstoffatome 2.0275(19) und 2.025(2) Å sowie für die terminalen Sauerstoffatome 1.9596(18) und 1.959(2) Å und sind damit mit denjenigen innerhalb der Eisenkomplexe von KLÜFERS

und DOERRER vergleichbar, welche Bindungslängen von 1.997(21) und 1.969(21) Å aufweisen.<sup>[140,141]</sup>

Im Vergleich der O-Fe-O-Chelatwinkel fällt Verbindung **1** mit deutlich größeren Werten (95.59(8) bzw. 96.44(8)°) gegenüber literaturbekannten Werten von Komplexen mit quadratisch planar koordinierten Eisenionen (84.41(5) bzw. 83.34(5)°) auf, was auf die Bildung eines Sechsringses anstatt eines Fünfringes zurückzuführen ist. Aus dem gleichen Grunde weichen auch die *trans*-O-Fe-O-Winkel von 180° ab; die sechsgliedrigen Chelatringe von **1** erfordern eine gewisse Wellung, weshalb keine perfekt lineare O-Fe-O-Einheit gebildet wird und die Winkel 165.56(9) und 164.29(8)° betragen. Die quadratisch planare Koordination ist also geringfügig verzerrt, was in einem Verzerrungswinkel (gemessen als Diederwinkel  $\delta$  zweier FeO<sub>2</sub>-Dreiecke) von  $\delta = 20.2^\circ$  zum Ausdruck kommt.<sup>b</sup> KLÜFERS und Mitarbeiter konnten einen Zusammenhang zwischen der Verzerrung der quadratisch planaren Koordination und der Farbe der jeweiligen Verbindung aufzeigen.<sup>[140]</sup> Weitere Verbindungen wiesen folgende Verzerrungen auf: ein wasserreiches Salz des Diolatkomplexes **XXIX** ( $\delta = 19.1^\circ$ ),<sup>[140]</sup> die Keramik CaFeO<sub>2</sub> ( $\delta = 25.8^\circ$ )<sup>[136]</sup> sowie die blaue Hochdruckform des Gillespits ( $\delta = 33.6^\circ$ ).<sup>[146]</sup> Aufgrund der elektronischen Struktur der Verbindung **1** hervorgerufen durch die zwei miteinander gekoppelten Eisenzentren (vgl. Abschnitt 3.1.3), reiht sich dieser Eisenkomplex allerdings nicht in die Korrelation mit ein.

---

<sup>b</sup> Ein Diederwinkel von 0° entspricht einer quadratisch planaren Umgebung und Winkel von 90° einer tetraedrischen Umgebung. Daher wird ab einem Winkel von  $\geq 45^\circ$  von verzerrt tetraedrischer Umgebung gesprochen und bei Werten darunter von einer verzerrt quadratisch planaren Umgebung.

### 3.1.1 Charakterisierung von Komplex **1** mittels UV/vis-Spektroskopie

Zur weiteren Charakterisierung der Verbindung **1** wurde ein UV/vis-Spektrum einer 5 mM Lösung in Diethylether bei Raumtemperatur aufgenommen. Das Spektrum zeigt deutlich ein Absorptionsmaximum bei 624 nm mit einem Extinktionskoeffizienten von  $93 \text{ LM}^{-1}\text{cm}^{-1}$  (siehe Abbildung 3.2). Das Maximum in diesem Bereich entspricht der Wellenlänge die absorbiert wird und bewirkt damit die Wahrnehmung einer blauen Farbe durch das menschliche Auge.

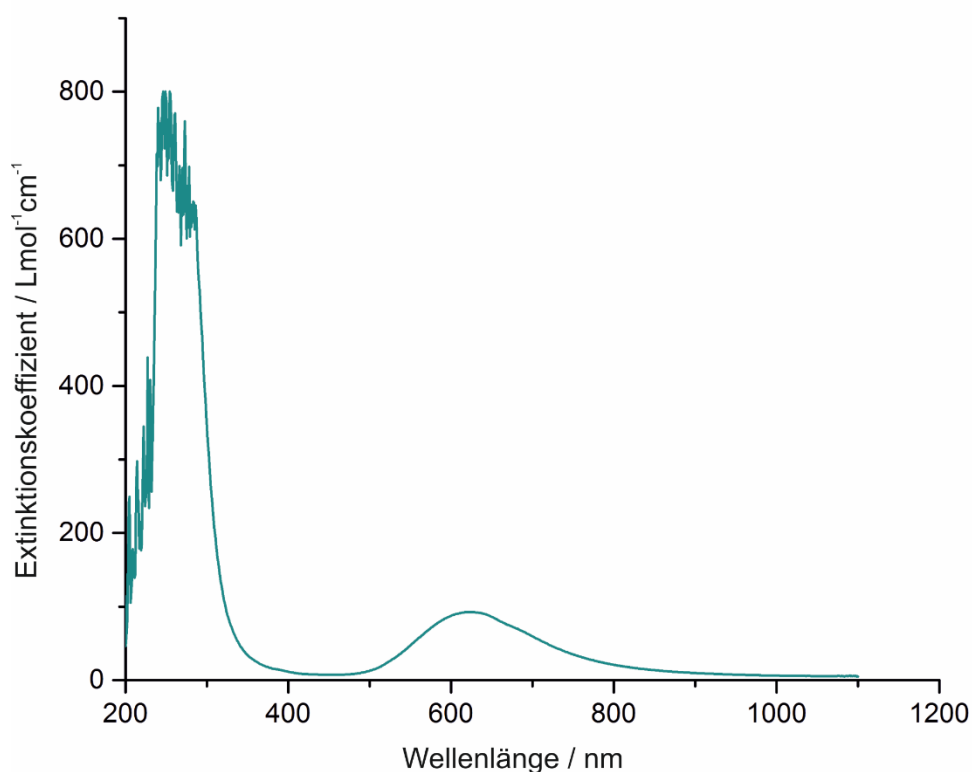


Abbildung 3.2: UV/vis-Spektrum einer 5 mM Lösung von Verbindung **1** in Diethylether bei Raumtemperatur.

### 3.1.2 MÖSSBAUER-spektroskopische Untersuchung des Eisensilanolat-komplexes 1

MÖSSBAUER-Spektren liefern vor allem zwei Werte: Zum einen die Isomerieverschiebung, welche von der Ladung, dem Spin, der Koordinationszahl und der Stärke der Liganddonation am Eisenion abhängt und zum anderen die Quadrupolaufspaltung, deren Größe sich aus zwei Effekten ergibt: Einerseits wird der Gitterbeitrag durch einen elektrischen Feldgradienten bestimmt, welcher umso kleiner ist, je größer die Symmetrie der Koordinationssphäre am Eisenion ist. Andererseits bestimmen zusätzlich die Valenzbeiträge die Größe der Quadrupolaufspaltung, also die Verteilung der Elektronen über die verschiedenen d-Orbitale. Diese beiden Effekte können sich entweder addieren oder gegenseitig aufheben. Aus der Isomerieverschiebung und der Quadrupolaufspaltung können also Anhaltspunkte über den Aufbau eines Moleküls sowie über seine elektronische Struktur gewonnen werden.<sup>[147–149]</sup> Für quadratisch planar koordinierte Eisenionen wird aufgrund der kleinen Symmetrie am Eisen theoretisch eine große Quadrupolaufspaltung erwartet.

Jedoch wurden in den letzten Jahren mehrfach für quadratisch planar koordinierte *high-spin* Eisen(II)zentren sehr kleine Quadrupolaufspaltungen beobachtet und teilweise sogar als Fingerabdruck von quadratisch planar koordinierten Eisen(II)zentren gewertet.<sup>[144,150]</sup> Bereits 1967 wurden von CLARK und Mitarbeitern MÖSSBAUER-Messungen an Gillespit durchgeführt und auch hier sehr kleine Quadrupolaufspaltungen von  $0.56 \text{ mms}^{-1}$  (80 K) beobachtet.<sup>[151]</sup> Erklärt wurde der niedrige Wert durch Gitterbeiträge, die nur leicht größer sind als die Valenzbeiträge. Durch das unterschiedliche Vorzeichen beider Beiträge löschen sie sich gegenseitig fast aus, was zu der geringen Quadrupolaufspaltung führt. Des Weiteren wurde eine geringe Abhängigkeit der Aufspaltung von der Temperatur in einem Bereich von 80–650 K beobachtet.

Auch aktuelle Veröffentlichungen bestätigen für die strukturell ähnliche Verbindung **XXXI** (siehe Abschnitt 1.8) einen kleinen Wert der Quadrupolaufspaltung von  $0.45 \text{ mms}^{-1}$ , der in der gleichen Größenordnung derer von Gillespit liegt.<sup>[150]</sup>

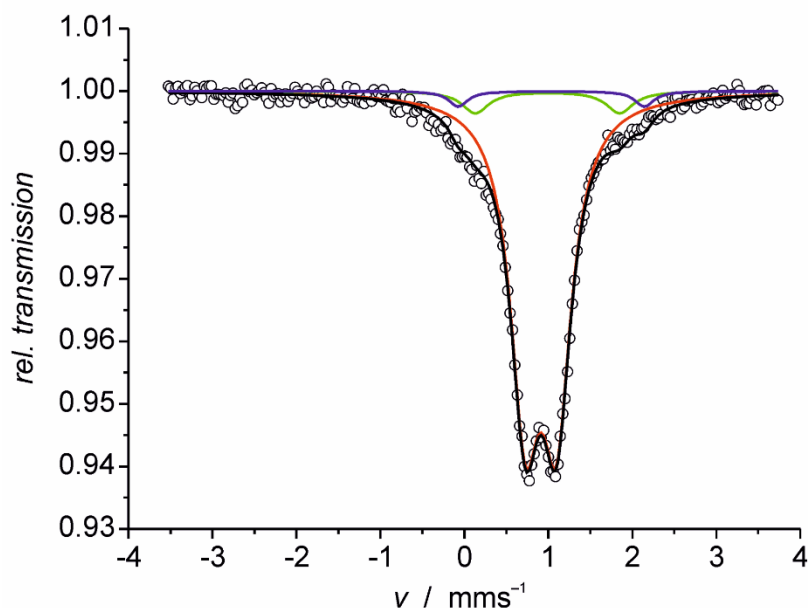


Abbildung 3.3: Mössbauer-Spektrum von **1** bei 80 K. Das grüne ( $\delta = 0.99 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 1.72 \text{ mms}^{-1}$ ) und das blaue Spektrum ( $\delta = 1.04 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 2.22 \text{ mms}^{-1}$ ) resultieren aus einer unbekannten Eisen(II)-Verunreinigung. Die farbigen durchgezogenen Linien entsprechen den Fits der experimentellen Werte (schwarze Kreise).

Das Mössbauer-Spektrum der Verbindung **1** bei 80 K (siehe Abbildung 3.3) zeigt bei einer Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.91 \text{ mms}^{-1}$  ein Dublett mit einer Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.37 \text{ mms}^{-1}$ . Vergleicht man die Isomerieverschiebung mit Werten von leiterartigen Strukturen oder Schichtstrukturen aus der Festkörperchemie ( $\text{MFeO}_2$  mit  $\text{M} = \text{Ca}, \text{Sr}$ ;  $\delta \approx 0.6 \text{ mms}^{-1}$ ), so ist die Verschiebung für **1** relativ hoch.<sup>[134–136]</sup> Die Quadrupolaufspaltung hingegen ist für quadratisch planar koordiniertes Eisen auf den ersten Blick sehr klein ( $\Delta E_Q > 1.0 \text{ mms}^{-1}$  für  $\text{MFeO}_2$ ).<sup>[134–136]</sup> Dieser Wert stimmt jedoch gut mit denen des Gillespits und Verbindung **XXXI** überein und deutet auf eine *high-spin* Konfiguration der beiden  $d^6$ -Eisen(II)ionen hin.

### 3.1.3 SQUID-Messungen des Komplexes **1**

Um weitere Einblicke in die elektronische Struktur der  $\text{Fe}_2\text{O}_6$ -Einheit zu erhalten, wurden SQUID-Messungen an **1** an der GEORG-AUGUST-Universität Göttingen im Arbeitskreis MEYER durchgeführt. Für zwei Eisenzentren mit einem Spin von 2 würde ein *Spin-Only*-Wert von  $6.93 \mu_B$  erwartet werden. Dieser Wert wird bei Raumtemperatur mit  $8.28 \mu_B$  etwas überschritten. Dadurch wird klar der *high-spin*

Zustand der beiden Eisen(II)ionen mit signifikanten Orbitalbeiträgen belegt. Der Anstieg der  $\mu_{\text{eff}}$ -Kurve unterhalb von 100 K (siehe Abbildung 3.4) ist ein Indiz für ferromagnetische Kopplung. Der Abfall der Kurve bei sehr niedrigen Temperaturen könnte auf die Nullfeldaufspaltung und/oder auf intermolekulare antiferromagnetische Wechselwirkungen zurückzuführen sein.

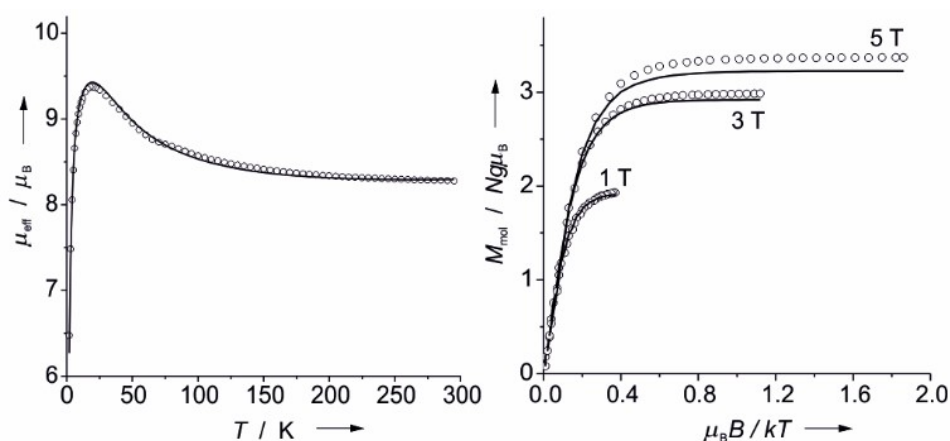


Abbildung 3.4: Magnetische Charakterisierung von Komplex **1** mittels SQUID:  $\mu_{\text{eff}}$ -T-Auftragung links und Magnetisierungsmessungen bei verschiedenen Feldern in Abhängigkeit von der Temperatur (VTVH) als  $M_{\text{mol}}$  gegen  $B/T$  rechts. Durchgezogene Linien entsprechen den berechneten Kurvenanpassungen.

Wie bereits in Abschnitt 1.8 diskutiert, tritt die Kombination aus quadratisch planarer Koordination und *high-spin* Konfiguration nur sehr selten für Eisen(II)ionen auf und wurde in molekularen Verbindungen bisher nur vereinzelt beobachtet.<sup>[140,141,144]</sup> Der hier dargestellte Komplex **1** ist das erste Beispiel eines quadratisch planar koordinierten Eisenkomplexes mit *high-spin* Konfiguration, welcher von Silanolatliganden aufgespannt wird.<sup>[152]</sup> Außerdem handelt es sich bei diesem Komplex um die erste zweikernige Verbindung dieser Art und den ersten Präzedenzfall in dem die  $\text{FeO}_4$ -Einheiten kantenverknüpft sind, denn in den wenigen strukturell charakterisierten Keramiken, die solche  $\text{FeO}_4$ -Einheiten aufweisen, sind diese stets eckenverknüpft.<sup>[134,136]</sup>

### 3.2 Tetranuklearer Eisensilanolatkomplex mit Kalium als Gegenion

Um zu untersuchen, ob die Natur der verwendeten Base einen Einfluss auf die Fragmentierung des Liganden hat, wurden auch Versuche mit anderen Basen unternommen. So wurde beispielsweise Kaliumhydrid eingesetzt, wobei als Nebenprodukt Wasserstoff entsteht. Wiederum wurde der Ligandvorläufer zunächst deprotoniert und nach dem Abfiltrieren des überschüssigen Kaliumhydrids mit Eisen(II)triflat zur Reaktion gebracht (vgl. Schema 3.4). Es konnte ein Farbumschlag von farblos zu blau nach Zugabe des Eisensalzes beobachtet werden. Durch langsames Aufkonzentrieren einer gesättigten THF-Lösung des Produktes konnten blaue Kristalle erhalten werden. Eine Röntgenkristallstrukturanalyse ergab hierfür die Zusammensetzung  $[\text{tBuSi(OSiMe}_2)_2\text{O}_3]_2\text{Fe}_2\text{K}_2(\text{THF})_2$ , **2** und die Struktur der Verbindung ist in Abbildung 3.5 gezeigt.

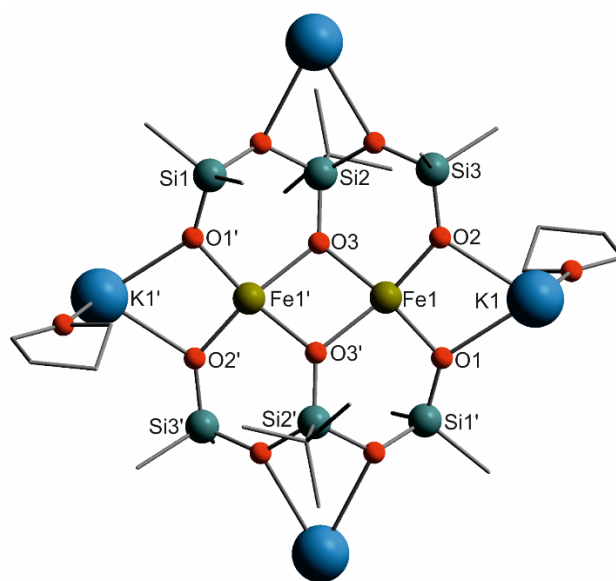
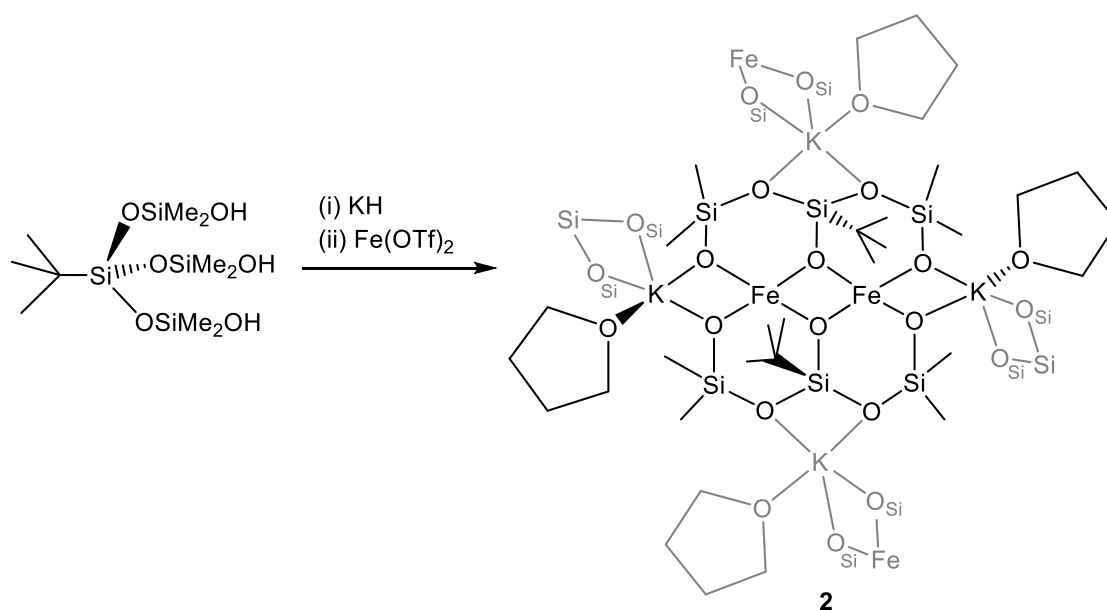


Abbildung 3.5: Struktur des Eisensilanolatkomplexes **2** mit Kalium als Gegenionen im Festkörper. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Fe1–O1 1.9366, Fe1–O2 1.9467, Fe1–O3 2.0280, Fe1–O3' 2.0478, O2–Fe1–O1 98.7, O1–Fe1–O3' 97.0, O3–Fe1–O2 150.8, O2–Fe1–O3' 95.8, O1–Fe1–O3 154.9, O3–Fe1–O3' 79.4.

Die Eisenionen in **2** weisen die gleiche Koordinationsumgebung auf wie auch diejenigen im Natrium-Homolog **1**. Wiederum wurde eine Silikon-Einheit abgespalten, so dass für die Eisenionen eine verzerrt quadratisch planare Koordination resultiert. Im Gegensatz zu Komplex **1**, besitzen die Kaliumionen in

dieser Verbindung nicht nur ladungsausgleichende Wirkung. Die Kaliumionen werden anstatt von zwei Lösungsmittelmolekülen wie in **1** lediglich von einem Lösungsmittelmolekül koordiniert und eine weitere Koordinationsstelle wird durch Siloxidfunktionen eines weiteren Moleküls besetzt. Dadurch vernetzen die Kaliumionen mehrere Moleküle der Verbindung **2** miteinander, so dass eine polymere Struktur entsteht.



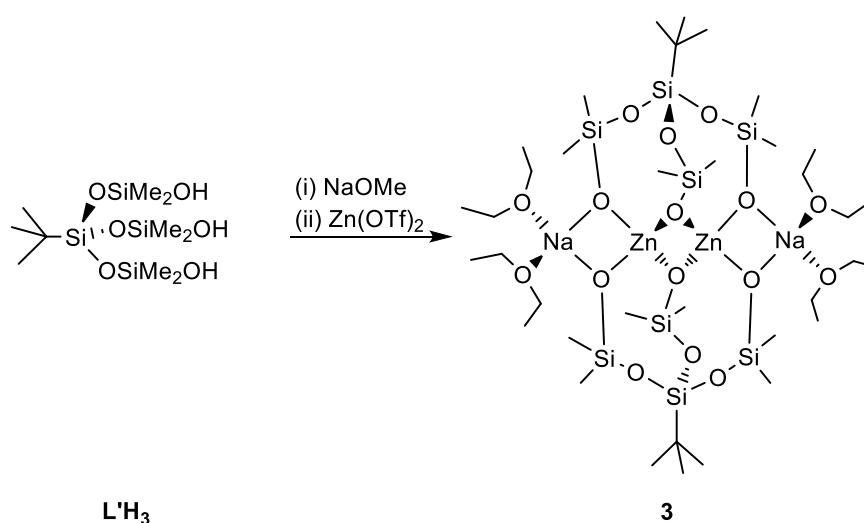
Schema 3.4: Umsetzung von **L'H<sub>3</sub>** mit Kaliumhydrid anstatt mit Natriummethanolat führt zu Verbindung **2** mit einem ähnlichen Aufbau wie **1**. Für die Eisenionen resultiert eine verzerrt quadratisch planare Koordinationssphäre.

Der Diederwinkel für die Eisenionen in **2** beträgt  $36.8^\circ$  und die quadratisch planare Koordination ist somit deutlich stärker verzerrt als bei **1**. Sollte es sich bei der Entwicklung des Diederwinkels beim Übergang von Natrium zu Kalium um einen generellen Trend handeln, so würde man erwarten, dass mit Lithium als Gegenion die Koordinationsumgebung noch stärker der idealen quadratisch planaren Geometrie entspricht. Dieses Experiment zeigt, dass die Abspaltung der Silikon-Einheit möglicherweise nicht baseninduziert geschieht oder zumindest nicht spezifisch für Natriummethanolat als Base ist.



### 3.3 Silanolat-Vergleichskomplex mit Zink

Da eine quadratisch planare Umgebung für Eisen(II)ionen nur sehr selten beobachtet wird und bis vor einigen Jahren davon ausgegangen wurde, dass diese nur im Festkörper durch ein starres Kristallgitter erzwungen werden kann, wirft die Existenz von Verbindung **1** die Frage auf, ob durch Verwendung des Ligandvorläufers **L'H<sub>3</sub>** auch eine tetraedrische Koordination von Metallionen ermöglicht werden kann. Weiterhin galt es zu klären, ob die Abspaltung der Silanolatfunktion durch die verwendete Base oder das verwendete Metall induziert wird. Zu diesem Zwecke wurde der Ligandvorläufer **L'H<sub>3</sub>** unter analogen Bedingungen wie bei der Synthese von **1** mit einem Zinksalz zur Reaktion gebracht. So wurde wiederum mit drei Äquivalenten Natriummethanolat deprotoniert und das Produkt anschließend mit Zinktriflat zur Reaktion gebracht (siehe Schema 3.5). In diesem Falle wurde, wie zu erwarten, keine Farbänderung beobachtet. Die Reaktionslösung wurde durch mehrfaches Waschen mit Diethylether von den gebildeten Nebenprodukten wie Natriumtriflat befreit.



Schema 3.5: Reaktion zum dinuklearen Zinksilanolatkomplex **3** ausgehend von **L'H<sub>3</sub>** durch Deprotonierung mit Natriummethanolat und anschließende Reaktion mit Zinktriflat.

Durch langsames Verdampfen einer konzentrierten Diethyletherlösung des Komplexes konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (vgl. Abbildung 3.6). Die Untersuchung eines Einkristalls ergab die Molekülstruktur von  $[L'ZnNa(Et_2O)_2]_2$ , **3**.

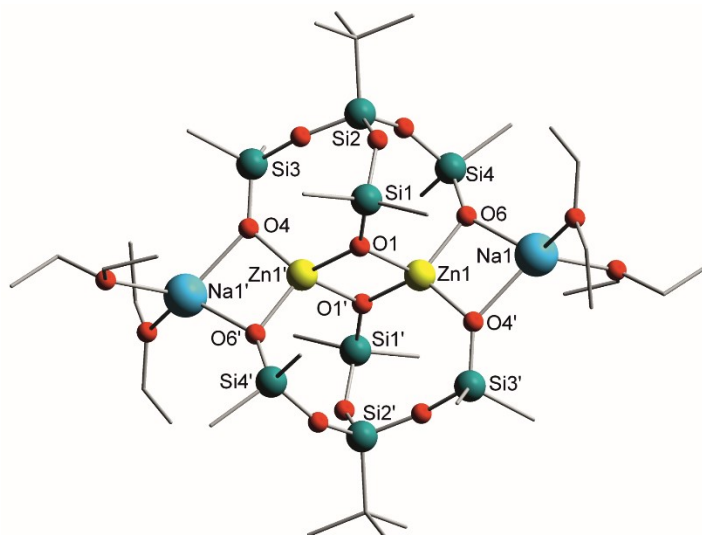


Abbildung 3.6: Molekülstruktur von **3**. Wasserstoffatome und fehlgeordnete Lösungsmittelmoleküle sind der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Zn1–O1 2.0044(11), Zn1–O1' 1.9704(11), Zn1–O4' 1.9152(12), Zn1–O6 1.9279(11), O4'–Zn1–O6 99.37(5), O1'–Zn1'–O1 84.71(5), O4'–Zn1–O1' 122.21(5), O6–Zn1–O1' 121.29(5).

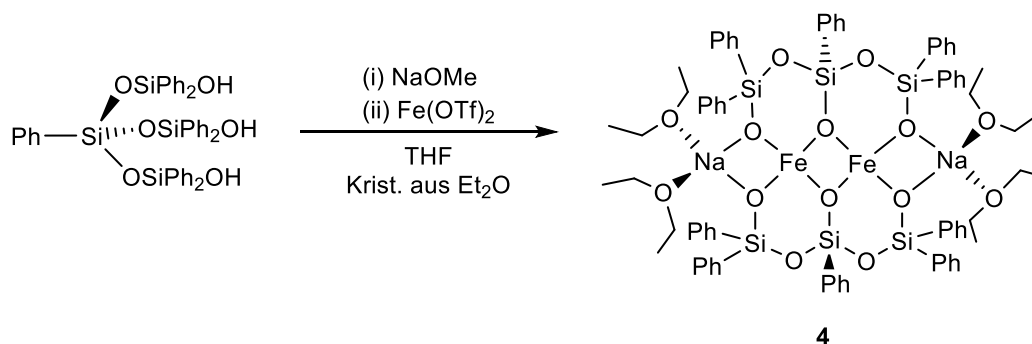
Betrachtet man die Molekülstruktur von **3**, so wird sofort deutlich, dass die Zinkionen, wie für  $d^{10}$ -Metallionen mit vier koordinierenden Liganden zu erwarten, in einer tetraedrischen Koordinationssphäre vorliegen. Der Ligand ist in dieser Reaktion intakt geblieben. Die O–Zn–O-Winkel variieren von  $87^\circ$  bis  $122^\circ$  was innerhalb der für verzerrte Tetraeder zu erwartenden Spanne liegt. Da die Reaktion unter analogen Bedingungen wie die Synthese von **1** durchgeführt wurde, kann also davon ausgegangen werden, dass die Umstrukturierung des Liganden im Fall der Bildung von **1** nicht baseninduziert verlaufen ist und auch nicht generell durch Metallionen induziert wird. Vielmehr haben auch die Natur der Metallionen und ihre koordinationschemischen Eigenschaften offenbar einen entscheidenden Einfluss. Dieses Beispiel zeigt, dass ausgehend vom Ligandvorläufer **L'H<sub>3</sub>** durchaus Metallkomplexe mit **L'<sup>3-</sup>** als koordinierendem Liganden erhalten werden können. Die Anordnung der Silanolatfunktionen zueinander begünstigt in diesem Falle eine tetraedrische Koordination der Metallionen. Die quadratisch planare Umgebung für

*high-spin* konfigurierte Eisen(II)ionen scheint dementsprechend nicht so ungünstig zu sein wie bislang angenommen, solange der Ligand die richtigen Voraussetzungen schafft.<sup>[140,141]</sup> Die Bildung von **1** unterstreicht also die Theorie, dass geladene Schwachfeldliganden die Bildung von *high-spin* Eisenkomplexen begünstigen; eine JAHN-TELLER-Destabilisierung der tetraedrischen Struktur wird durch die hohe Ladung und  $\pi$ -Basizität der Liganden hervorgerufen, woraus eine quadratisch planare Koordination resultiert (vgl. Abschnitt 1.8).<sup>[140,141]</sup>

### 3.4 Struktureller Einfluss des sterischen Anspruchs der organischen Reste

Im Jahre 2014 wurde von der Arbeitsgruppe LIMBERG ein weiterer Ligandvorläufer vorgestellt,<sup>[110]</sup> der sich von **L'H<sub>3</sub>** durch sterisch anspruchsvolle Phenylgruppen am Silizium unterscheidet. Dadurch wird ein  $\pi$ -Stacking der Phenylgruppen untereinander ermöglicht, was einen positiven Einfluss auf die Kristallisierbarkeit hat.

Eine Umsetzung dieses Ligandderivates mit Natriummethanolat und anschließende Reaktion mit Eisen(II)triflat in THF führte analog zur Synthese von **1** zu einem dinuklearen Eisensilanolatkomplex  $[\text{Ph}_5\text{Si}_3\text{O}_5\text{FeNa}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ , **4**, dessen Eisenionen verzerrt quadratisch planar koordiniert werden (siehe Schema 3.6). Wiederum wurde also während der Reaktion eine Silikon-Einheit des Liganden abgespalten. Für diesen Liganden wurde eine solche Reaktion schon zuvor mit Kupferionen beobachtet und das dabei entstehende Nebenprodukt Octaphenyltetrasiloxan wurde mittels <sup>1</sup>H-NMR-Spektroskopie nachgewiesen.<sup>[110]</sup>



Schema 3.6: Umsetzung eines Derivats des Ligandvorläufers **L'H<sub>3</sub>** mit Natriummethanolat und Eisen(II)triflat in THF führt zur Bildung eines dinuklearen Eisensilanolatkomplexes **4** mit quadratisch planarer Umgebung an den Eisenionen, analog zu Verbindung **1**.

Durch Verdampfen einer konzentrierten Diethyletherlösung des Komplexes konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (vgl. Abbildung 3.7). Der Diederwinkel für die Eisenionen in **4** beträgt 33.6° und ist damit deutlich größer als bei Verbindung **1** und in etwa vergleichbar mit dem Diederwinkel in **2**. Die Eisenionen besitzen demnach beide eine verzerrt quadratisch planare Koordinationssphäre. Durch den sterischen Anspruch der Phenylreste in **4** scheint also die quadratisch planare Koordination der Eisenionen erschwert zu werden.

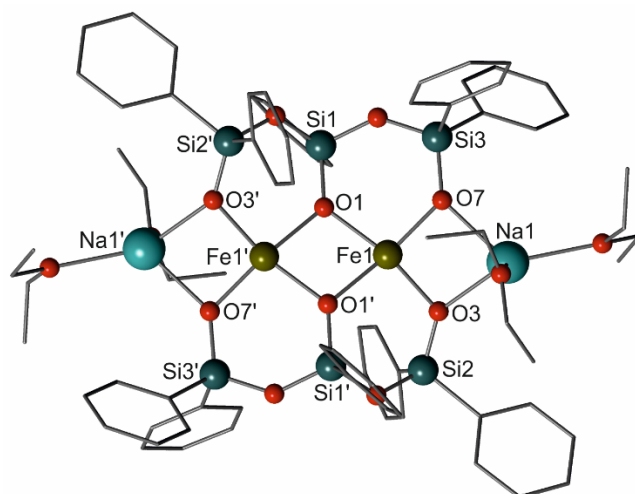


Abbildung 3.7: Struktur der Verbindung **4** im Festkörper. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Fe1–O1 2.0216(12), Fe1–O7 1.9538(12), Fe1–O3 1.9669(12), Fe1–O1' 2.0377(12), O3–Fe1–O7 94.47(5), O1–Fe1–O7 99.10(5), O1–Fe1–O3 155.52(5), O3–Fe1–O1' 95.96(5), O1'–Fe1–O7 156.25(5), O1–Fe1–O1' 79.50(5).

Wird diese Reaktion nun anstatt in THF in Diethylether durchgeführt, so wird wiederum eine Farbänderung von farblos zu blau beobachtet, es wird jedoch ein anderer Komplex erhalten, als der in Analogie zu **4** zu erwartende. Auch von **5** konnten durch Verdampfen einer konzentrierten Diethyletherlösung des Produktes blaue Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren (vgl. Abbildung 3.8).

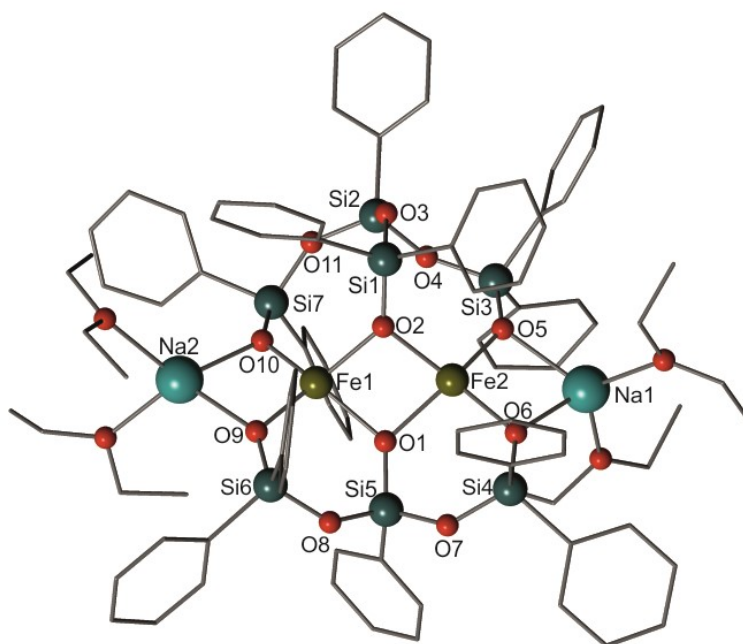
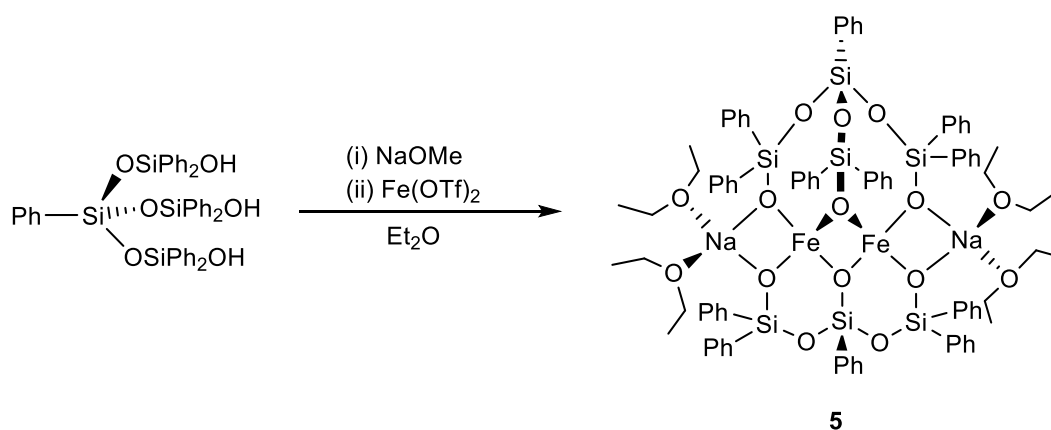


Abbildung 3.8: Struktur der Verbindung **5** im Festkörper. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Fe1–O1 2.038(3), Fe1–O2 2.007(3), Fe1–O10 1.955(3), Fe1–O9 1.948(3), Fe2–O2 2.038(3), Fe2–O1 2.043(3), Fe2–O5 1.948(3), Fe2–O6 1.954(3), O1–Fe1–O2 80.89(11), O1–Fe1–O9 99.89(11), O9–Fe1–O10 97.08(12), O2–Fe1–O10 107.19(11), O1–Fe1–O10 140.26(12), O2–Fe1–O9 140.67(12), O1–Fe2–O2 80.01(10), O2–Fe2–O5 104.31(11), O5–Fe2–O6 96.15(12), O6–Fe2–O2 96.71(12), O1–Fe2–O5 147.98(12), O2–Fe2–O6 146.11(12).

Wie in Schema 3.7 zu erkennen, bleibt einer der beiden koordinierenden Silanolatliganden während der Reaktion intakt, während vom zweiten der Liganden wiederum eine Silikon-Einheit abgespalten wurde.



Schema 3.7: Bildung des Eisensilanolatkomplexes **5** durch Umsetzung des Phenyl-Derivates von **L'H<sub>3</sub>** mit Natriummethanolat und anschließender Reaktion mit Eisentriflat in Diethylether.

Da die Struktur der Verbindung **5** durch die unterschiedlichen koordinierenden Liganden nicht symmetrisch ist, weisen die Eisenionen auch unterschiedliche Diederwinkel auf. Für Fe1 lässt sich ein Diederwinkel von  $56.3^\circ$  bestimmen, während Fe2 mit  $46.4^\circ$  einen kleineren Diederwinkel aufweist (siehe Tabelle 3.1).

Tabelle 3.1: Zusammenfassung der Unterschiede von Verbindung **4** und **5**.

|                         | Verbindung <b>4</b> | Verbindung <b>5</b>            |
|-------------------------|---------------------|--------------------------------|
| Lösungsmittel           | THF                 | Et <sub>2</sub> O              |
| Umgebung der Eisenionen | quadratisch planar  | tetraedrisch                   |
| Diederwinkel $\delta$   | $33.6^\circ$        | $56.3^\circ$ bzw. $46.4^\circ$ |

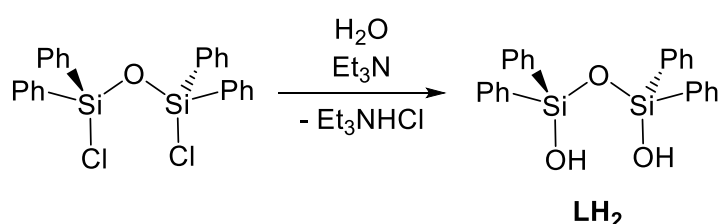
Beide Eisenionen besitzen demnach eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre, was zeigt, dass diese für Eisen(II)ionen mit solchen Silanolatliganden praktisch möglich ist. Nicht nur die verwendete Base und das verwendete Metallion üben einen Einfluss auf das Reaktionsprodukt aus, sondern offensichtlich auch das verwendete Lösungsmittel während der Umsetzung.

Nach seiner Bildung scheint Komplex **5** nicht zu **4** weiter zu reagieren, da beide Verbindungen aus konzentrierten Diethyletherlösungen reproduzierbar kristallisiert werden konnten. Über den Mechanismus, wie das Lösungsmittel während der Reaktion die Umstrukturierung des Liganden beeinflusst, soll an dieser Stelle aufgrund der Datenlage nicht spekuliert werden.

### 3.5 Verwendung von $\text{LH}_2$ als Ligand

Ausgehend vom dipodalen Ligandvorläufer  $\text{LH}_2$  sind schon einige Metallkomplexe bekannt, deren Hauptmotive in Abschnitt 1.6.2 vorgestellt wurden. Jedoch wurde bisher kein Eisenkomplex ausgehend von diesem Liganden synthetisiert.

$\text{LH}_2$  bietet sich als strukturell einfachere Version von  $\text{L}'\text{H}_3$  an, um zu untersuchen, ob die Beobachtungen, die für **1** gemacht wurden, auch für andere Eisensilanolatsysteme gelten und so das Prinzip zu verstehen. Ausgehend von  $\text{LH}_2$  können der Theorie nach Eisensilanolatkomplexe mit einem Eisenion erhalten werden.



Schema 3.8: Synthese des Ligandvorläufers  $\text{LH}_2$  durch Hydrolyse in einer einstufigen Synthese ausgehend vom kommerziell erhältlichen Dichlorotetraphenyldisiloxan.<sup>[153]</sup>

Der Ligandvorläufer  $\text{LH}_2$  kann ausgehend vom kommerziell erhältlichen Dichlorotetraphenyldisiloxan innerhalb eines synthetischen Schrittes mittels Hydrolyse erhalten werden (siehe Schema 3.8).

#### 3.5.1 Ringerweiterung bei Umsatz mit Natriummethanolat

Zur Synthese eines Eisensilanolatkomplexes wurde zunächst analog der Synthese des dinuklearen Eisensilanolatkomplexes **1** der Ligandvorläufer  $\text{LH}_2$  mit zwei Äquivalenten Natriummethanolat deprotoniert und anschließend mit einem halben Äquivalent Eisen(II)chlorid zur Reaktion gebracht. Nach Zugabe des Eisensalzes konnte eine Verfärbung der Reaktionslösung von farblos zu blau beobachtet werden. Es konnten trotz zahlreicher Versuche keine Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren, weswegen die Charakterisierung ausschließlich durch Massenspektrometrie erfolgte. Wie in Abbildung 3.9 ersichtlich, zeigen ESI-massenspektrometrische Untersuchungen für das resultierende Produkt zwei Hauptsignale bei  $m/z$  1078.18 sowie  $m/z$  1277.23.



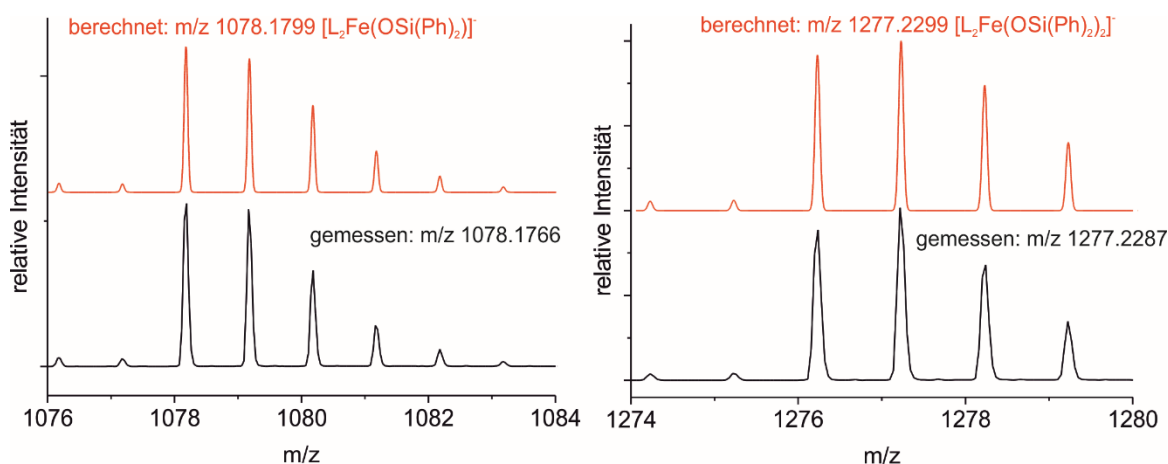
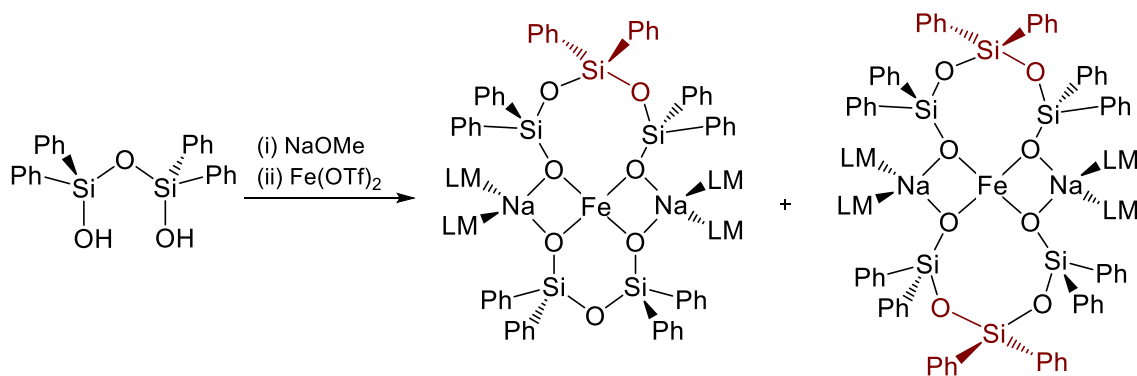


Abbildung 3.9: ESI-Massenspektren des Produktes der Reaktion von **LH<sub>2</sub>** mit Natriummethanolat und Eisen(II)chlorid. Dargestellt sind nur die beiden Hauptsignale des Spektrums sowie die für die jeweiligen Signale berechneten Ausschnitte der Spektren.

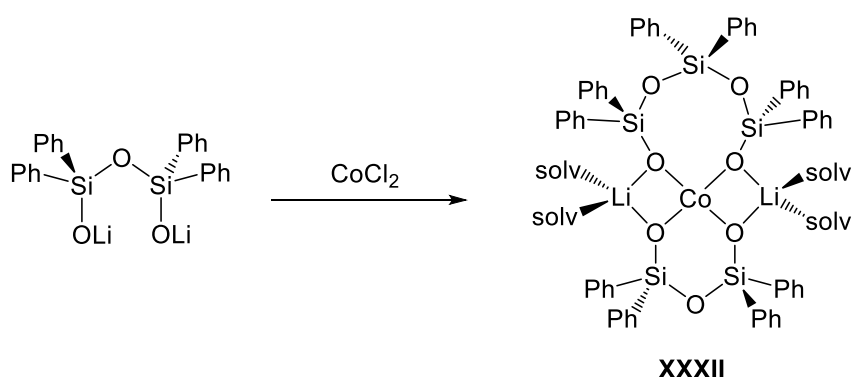
Der Abstand der Signale der isotopomeren Serien lässt auf eine einfach negative Ladung schließen. Rechnerisch passen die beiden Signale zu den in Schema 3.9 gezeigten hypothetischen zwei Eisensilanolatkomplexen, in denen der Ligand einer Umstrukturierung unterzogen wurde und einer bzw. beide der koordinierenden Liganden durch eine weitere Diphenylsilikon-Einheit erweitert wurden.



Schema 3.9: Strukturvorschläge zu den Produkten der Umsetzung des dipodalen Ligandvorläufers mit Eisen(II)salzen nach Deprotonierung mit Natriummethanolat unter Ringerweiterung.

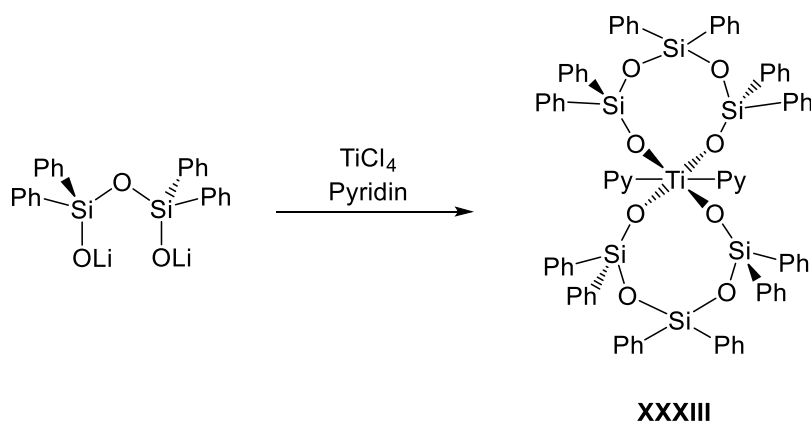
Solche Umstrukturierungen, die zur Erweiterung des Ligandrückgrates führen, wurden schon bei der Bildung anderer Metallsilanolatkomplexe beobachtet. So wurde ein Cobaltkomplex veröffentlicht, in welchem das Cobaltion durch zwei Silanolatliganden koordiniert wird und dessen einer Ligand aus einer Transformation während der Reaktion hervorgegangen ist, wobei der zweite Ligand in seiner ursprünglichen Form erhalten blieb (siehe Schema 3.10).<sup>[154]</sup> Dieser Komplex konnte

in 52 %iger Ausbeute isoliert werden; es handelt sich somit auch nicht nur um ein sich in geringem Maße bildendes Nebenprodukt.



Schema 3.10: Die Umsetzung des lithiierten Ligandvorläufers **LLi<sub>2</sub>** führt bei Reaktion mit Cobalt(II)chlorid zur selektiven Erweiterung eines der Silanolrückgrate.<sup>[154]</sup>

Für **LH<sub>2</sub>** ist ein weiteres Beispiel für die Ringerweiterung nach Komplexierung von Metallionen bekannt (siehe Schema 3.11). Im Titankomplex **XXXIII** wird das Metallion von zwei Hexaphenyldisilanolatliganden koordiniert, die sich ebenfalls während der Reaktion durch eine Ringerweiterung gebildet haben.



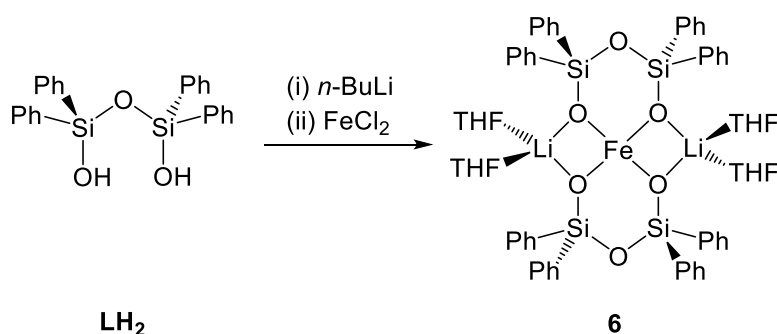
Schema 3.11: Darstellung eines Titansilanolatkomplexes **XXXIII** mit zwei ringerweiterten Silanolatliganden ausgehend vom lithiierten Ligandvorläufer **LLi<sub>2</sub>**.

Die für die Reaktion von **LH<sub>2</sub>** mit Natriummethanolat und Eisen(II)triflat vorgeschlagene Umstrukturierung ist also keine Seltenheit und durchaus im Rahmen des Möglichen. Nur scheint sich bei der Umsetzung des Liganden **LH<sub>2</sub>** mit Natriummethanolat und Eisen(II)chlorid nicht selektiv einer der „erweiterten“ Komplexe zu bilden. Stattdessen entsteht ein Gemisch aus einfach und zweifach

erweiterten Liganden, welche das Eisenion koordinieren und die Einkristallzucht erschweren.

### 3.5.2 Gezielte Synthese eines Eisensilanolatkomplexes des Liganden $L^{2-}$

Um selektiv einen Eisensilanolatkomplex ausgehend von  $LH_2$  zu synthetisieren, wurde ein Wechsel der zur Deprotonierung verwendeten Base vorgenommen. Da sich in vorherigen Synthesen anderer Metallsilanolatkomplexe *n*-Butyllithium als gute Wahl erwiesen hatte, wurde zunächst diese Base verwendet (vgl. Schema 3.12). Nach der Deprotonierung wurde das Reaktionsgemisch wiederum mit Eisen(II)chlorid zur Reaktion gebracht und über Nacht bei Raumtemperatur gerührt. Dabei konnte eine langsame Farbänderung von farblos zu dunkelblau beobachtet werden.



Schema 3.12: Synthese des Eisensilanolatkomplexes **6** ausgehend vom Ligandvorläufer  $LH_2$  durch Deprotonierung mit *n*-Butyllithium und anschließende Umsetzung mit Eisen(II)chlorid.

Nach Wechsel der verwendeten Base zu *n*-Butyllithium, zeigt ein ESI-Massenspektrum einer Diethyletherlösung des erhaltenen Produktes im negativ-Modus ausschließlich ein Signal bei  $m/z$  880.13 (siehe Abbildung 3.10). Dieses entspricht dem Ion  $[L_2Fe]^-$ . Lässt man die Reaktionsmischung länger rühren, so kann nach einiger Zeit auch hier die Bildung des einfach und zweifach erweiterten Produktes beobachtet werden.

Nach zweimaliger Extraktion mit Diethylether konnten durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte THF-Lösung des Produktes blaue Kristalle von  $Fe[LLi(THF)_2]_2$ , **6**, erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.

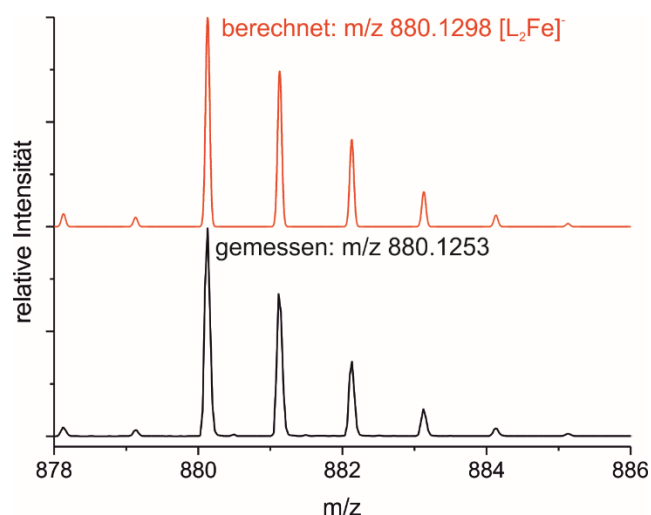
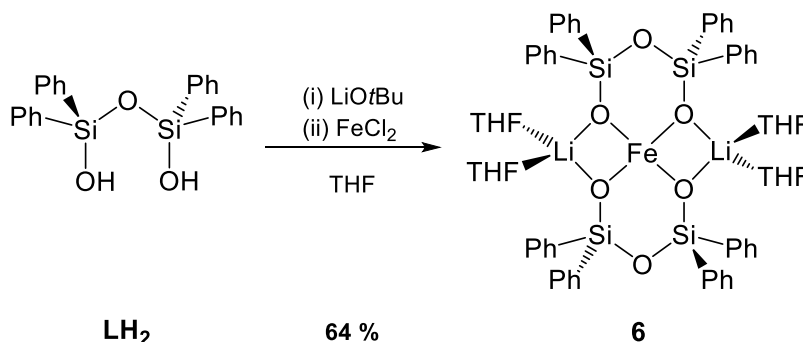


Abbildung 3.10: Ausschnitt aus dem ESI-MS-Spektrum des Eisensilanolatkomplexes **6** nach Deprotonierung mit *n*-Butyllithium anstelle von Natriummethanolat.

Wird Lithium*tert*butanolat als Base anstelle von *n*-Butyllithium verwendet (siehe Schema 3.13), so kann die Ausbeute der Reaktion deutlich gesteigert werden, außerdem wird im ESI-Massenspektrum auch nach dem Rühren über Nacht nicht die Bildung der ringerweiterten Produkte beobachtet.



Schema 3.13: Der Wechsel der Base von *n*-Butyllithium zu Lithium*tert*butanolat führt zu einer selektiveren Reaktion und zu einer deutlich höheren Ausbeute.

Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte THF-Lösung des Produktes konnten Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Die Struktur des blauen Komplexes **6** im Festkörper ist in Abbildung 3.11 dargestellt. Das Eisenion wird von vier Silanolatfunktionen verzerrt quadratisch planar umgeben. Der Torsionswinkel gemessen als Winkel zwischen zwei durch  $\text{FeO}_2$ -Einheiten aufgespannte Ebenen beträgt  $\delta = 37.5^\circ$  und liegt damit näher an demjenigen einer idealen quadratisch planaren Umgebung ( $\delta = 0^\circ$ ) als an demjenigen der tetraedrischen Koordinationssphäre ( $\delta = 90^\circ$ ). Er ähnelt damit sehr

dem entsprechenden Wert der Hochdruckform des Minerals Gillespit mit  $\delta = 33.6^\circ$ .<sup>[146]</sup>

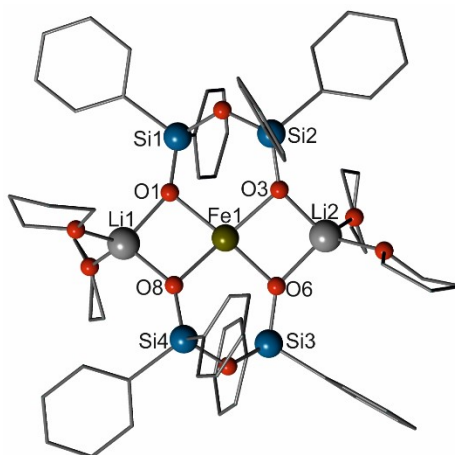


Abbildung 3.11: Struktur des blauen Eisensilanolatkomplexes **6** im Festkörper. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Fe1–O1 1.999(2), Fe1–O3 1.992(2), Fe1–O6 1.980(3), Fe1–O8 1.984(3), O1–Fe1–O3 100.12(10), O1–Fe1–O8 85.75(10), O8–Fe1–O6 98.30(10), O6–Fe1–O3 86.92(10), O8–Fe1–O3 156.18(10), O1–Fe1–O6 153.01(11).

### 3.5.3 Allogon-Isomerie

Wird eine konzentrierte Lösung der Verbindung **6** in THF mit *n*-Hexan überschichtet und längere Zeit stehengelassen, so bilden sich nicht nur die oben bereits beschriebenen blauen, sondern mit der Zeit auch pinke Kristalle. Dieser Prozess schreitet fort bis schließlich nur noch die pinkfarbene Verbindung vorhanden ist. Auch diese Kristalle waren für die Röntgenstrukturanalyse geeignet und die resultierende Struktur ist in der folgenden Abbildung 3.12 dargestellt.

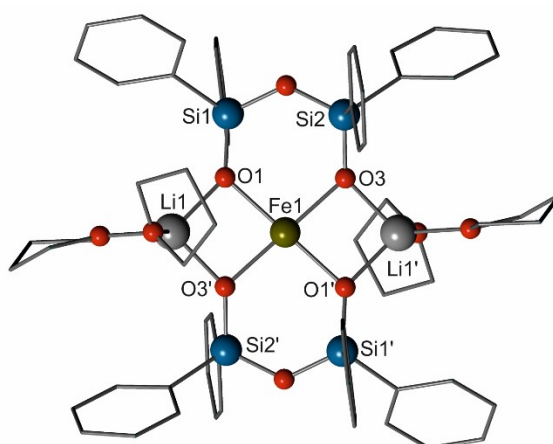


Abbildung 3.12: Molekülstruktur der pinken Kristalle des Eisensilanolatkomplexes **6**. Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt. Ausgewählte Bindungslängen (in Å) und -winkel (in °): Fe1–O1 1.9923(11), Fe1–O3 1.9782(10), O1–Fe1–O3 84.38(4), O1–Fe1–O3' 95.62(4), O1–Fe1–O1' 180.0, O3–Fe1–O3' 180.0.

Die Struktur dieser Verbindung unterscheidet sich von der Struktur der blauen Kristalle ausschließlich in der Anordnung der Silanolatliganden am Eisenion (siehe Abbildung 3.13). Solch eine Isomerie wird als Allogon-Isomerie bezeichnet. Sie tritt in Metallkomplexen nur recht selten auf und wurde bisher meist für Nickelkomplexe beobachtet.<sup>[155–157]</sup> Die Allogon-Isomerie wird in zwei verschiedene Arten unterteilt: Die sogenannten Interalloga, in denen unterschiedliche Koordinationspolyeder in einer Elementarzelle zusammen auftreten und die generellen Alloga, welche definiert sind als Verbindungen, die auf unterschiedliche Arten kristallisieren. Die Zusammensetzung der Verbindung bleibt die gleiche, sie unterscheiden sich lediglich in den Koordinationspolyedern der Metallzentren.<sup>[155,158–160]</sup>

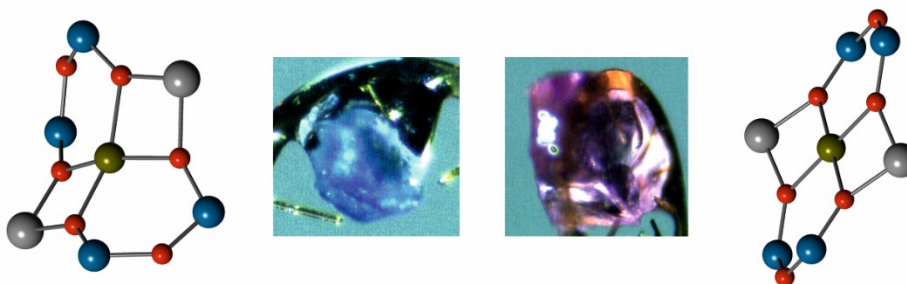


Abbildung 3.13: Diese Abbildung zeigt jeweils einen Ausschnitt aus der Molekülstruktur sowie ein Foto der Kristalle der verschiedenen Isomere von **6** zur Verdeutlichung der unterschiedlichen Koordinationspolyeder am Eisenion. Wasserstoff- und Kohlenstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht dargestellt; Eisen (grün), Sauerstoff (rot), Silizium (blau) und Lithium (grau).

Das Eisenion wird im zweiten, pinkfarbenen Isomer exakt quadratisch planar von vier Silanolatfunktionen umgeben. Der Torsionswinkel ist dementsprechend  $\delta = 0^\circ$ . Die Abstände der Sauerstoffatome zum Eisen unterscheiden sich mit etwa  $1.99 \text{ \AA}$  so gut wie gar nicht von denen in den blauen Kristallen des Komplexes. DFT-Rechnungen, die von C. HERWIG durchgeführt wurden, deuten auf einen relativ kleinen energetischen Unterschied ( $9.5 \text{ kJ/mol}$ ) zwischen den beiden Isomeren hin, wobei das blaue Isomer mit der verzerrt quadratisch planaren Anordnung rund um das Eisenion energetisch etwas günstiger ist als das zweite später kristallisierende Isomer. Die Berechnungen zeigen auch, dass die exakt quadratisch planare Anordnung nur stabil ist, wenn sich zusätzlich an den Lithiumionen koordinierende Ethermoleküle wie THF oder Diethylether im Molekül befinden. Werden die pinken Kristalle des Komplexes wieder gelöst (in koordinierenden oder auch nicht koordinierenden Lösungsmitteln), so bildet sich eine blaue Lösung, weshalb davon ausgegangen wird, dass in Lösung das Eisenion stets verzerrt quadratisch planar umgeben wird.

Wird die Verbindung anstatt durch Diffusion von zwei Lösungsmitteln ineinander durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung aus Diethylether kristallisiert, so bilden sich ebenfalls blaue Kristalle, die röntgenkristallographisch untersucht werden konnten. Diese sind abermals nicht identisch mit den zuerst erhaltenen blauen Kristallen der Verbindung. In diesem Fall handelt es sich um ein Interallotop. Die Verbindung konnte bisher nur fehlgeordnet kristallisiert werden und ihre Elementarzelle weist mit  $64.82 \text{ \AA}$  eine sehr lange Kante auf (siehe Abbildung 3.14).

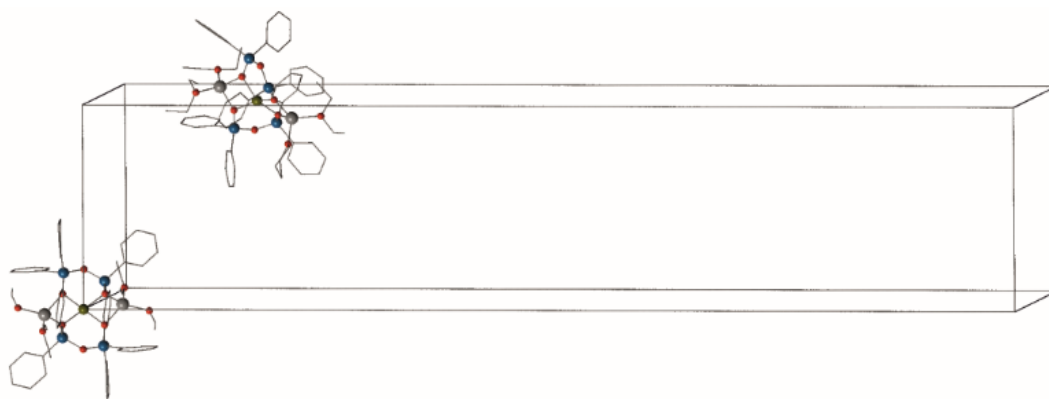


Abbildung 3.14: Elementarzelle des Interkallogons, welches aus **6** durch Kristallisation aus Diethylether erhalten werden konnte, mit zwei beispielhaften Molekülen mit quadratisch planarer Koordinationssphäre an einer Eckenposition und verzerrt quadratisch planarer Koordinationssphäre an einer Flächenposition.

Innerhalb der Elementarzelle befinden sich Moleküle mit quadratisch planarer Koordinationssphäre am Eisen an den Eckpositionen der Elementarzelle und Moleküle mit verzerrt quadratisch planarer Koordination besetzen die Kanten der Elementarzelle. Insgesamt besitzen also zwei Drittel der Moleküle Eisen in verzerrt quadratisch planarer Umgebung und ein Drittel Eisen in quadratisch planarer Umgebung.

### 3.5.4 MÖSSBAUER-Untersuchungen von **6**

Da kleine Quadrupolaufspaltungen als charakteristisch für quadratisch planar koordinierte, *high-spin* konfigurierte Eisen(II)komplexe angesehen werden (vgl. Abschnitt 3.1.2), ist ein Vergleich der MÖSSBAUER-Spektren sowohl des quadratisch planar koordinierten als auch des verzerrt quadratisch planar koordinierten Eisensilanolatkomplexes **6** von großem Interesse.

Da die Verbindung mit perfekt quadratisch planarer Koordination nach ihrer Bildung im Festkörper stabil ist, konnte ein MÖSSBAUER-Spektrum bei 13 K aufgenommen werden (siehe Abbildung 3.15).



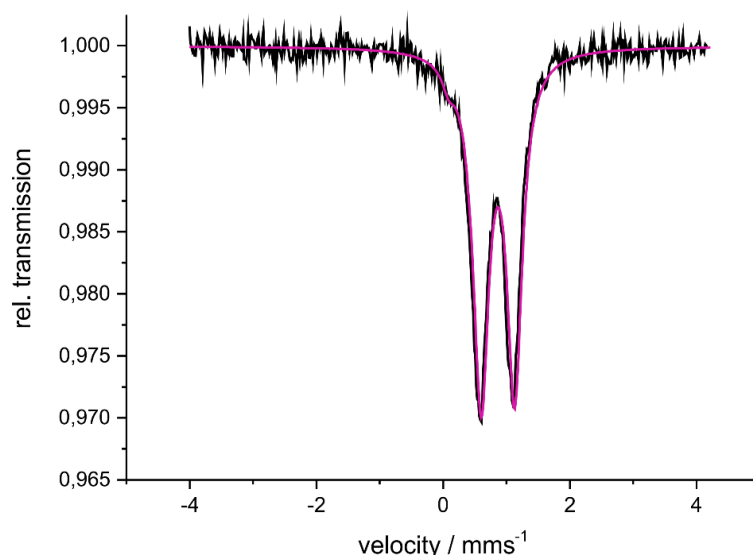


Abbildung 3.15: Mössbauer-Spektrum der pinken Kristalle (quadratisch planare Koordinationssphäre) von **6** bei 13 K mit den gemessenen Daten (schwarz) sowie dem Fit in pink.

Wie zu erwarten, zeigt das Mössbauer-Spektrum der pinken Kristalle von **6** bei 13 K eine sehr geringe Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mms}^{-1}$  und eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.87 \text{ mms}^{-1}$ , welche in dem für *high-spin* Eisen(II)komplexe zu erwartenden Bereich liegt.<sup>[150–152]</sup>

Auch von den sich zuerst bildenden blauen Kristallen der Verbindung **6** mit verzerrt quadratisch planarer Koordination wurde ein Mössbauer-Spektrum bei 13 K aufgenommen, welches in der folgenden Abbildung 3.16 dargestellt ist.

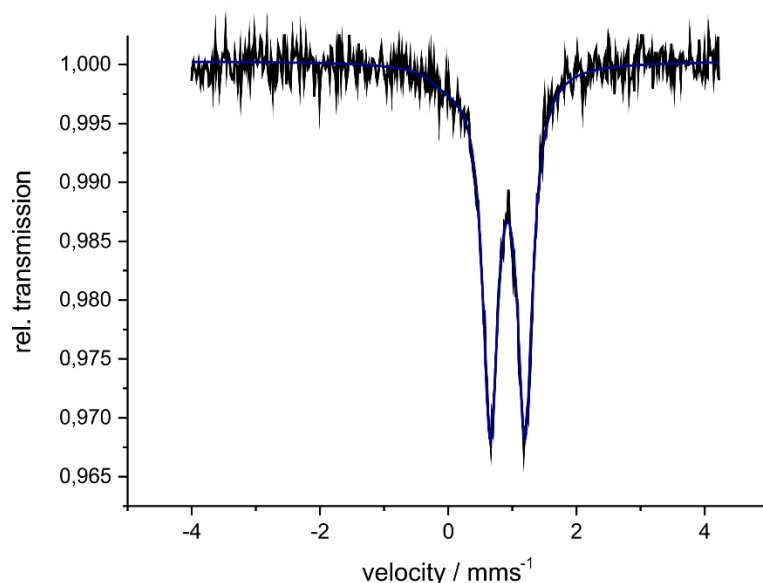


Abbildung 3.16: Mössbauer-Spektrum der blauen Kristalle von **6** (verzerrt quadratisch planare Koordinationssphäre) bei 13 K mit den gemessenen Daten (schwarz) sowie dem Fit in blau.

Das MÖSSBAUER-Spektrum weist eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.93 \text{ mms}^{-1}$  sowie eine Quadrupolaufspaltung von  $\Delta E_Q = 0.54 \text{ mms}^{-1}$  auf, was überraschend ist, da für die verzerrt quadratisch planare Koordination eine größere Quadrupolaufspaltung zu erwarten gewesen wäre. Tatsächlich sind die Quadrupolaufspaltungen der beiden Isomere jedoch fast identisch, die Spektren unterscheiden sich nur marginal in der Isomerieverschiebung (vgl. Abbildung 3.17).

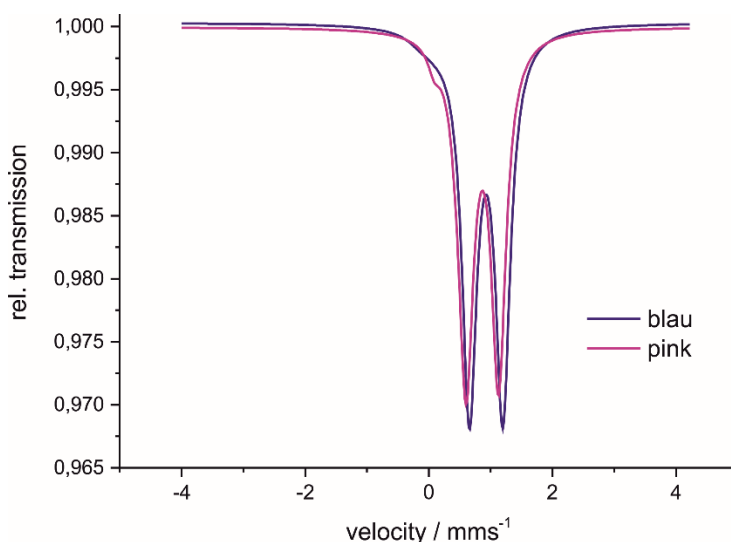


Abbildung 3.17: MÖSSBAUER-Spektren beider Isomere von **6** im Vergleich; es wird deutlich, dass die beiden Spektren sich bis auf minimale Differenzen in der Isomerieverschiebung nicht unterscheiden.

Um sicherzugehen, dass in der zweiten Messung auch tatsächlich das Isomer mit verzerrt quadratisch planarer Koordination am Eisen vermessen wurde, wurden weitere MÖSSBAUER-Messungen durchgeführt. Einerseits wurde eine Messung in Lösung durchgeführt, da die Vermutung bestand, dass in Lösung stets der verzerrt quadratisch planar koordinierte Komplex vorliegt (vgl. Abschnitt 3.5.3). Die Schärfe des Signals ist aufgrund der Messung in Lösung deutlich schlechter als für die Messung im Festkörper; dennoch wurde ein prinzipiell ähnliches Spektrum mit vergleichbarer Isomerieverschiebung und Quadrupolaufspaltung erhalten.

Andererseits wurde, um auszuschließen, dass bei tiefen Temperaturen eine Phasenumwandlung vom einen zum anderen Isomer stattfindet, ebenfalls eine MÖSSBAUER-Messung des blauen Feststoffes bei höheren Temperaturen (120 K) durchgeführt, ohne die Probe vorher in flüssigem Stickstoff zu kühlen. Auch dabei wurde wieder ein vergleichbares Spektrum erhalten, weswegen nun davon

ausgegangen wird, dass es sich bei dem in Abbildung 3.16 gezeigten Spektrum tatsächlich um das Spektrum für den Komplex mit verzerrt quadratisch planarer Umgebung am Eisen handelt und die Verzerrung klein genug ist, um dennoch eine geringe Quadrupolaufspaltung hervorzurufen. Gleiches gilt für **1**, denn auch hier ist trotz einer Verzerrung der quadratisch planaren Koordinationssphäre eine vergleichsweise geringe Quadrupolaufspaltung zu beobachten (vgl. Abschnitt 3.1.2).

### 3.5.5 Bestimmung des effektiven magnetischen Moments von **6** und sein UV/vis-Spektrum

Nachdem für Verbindung **1** SQUID-Messungen durchgeführt worden waren, die gezeigt hatten, dass die Eisenionen in *high-spin* Konfiguration vorliegen, war es auch für die beiden Isomere des Eisensilanolatkomplexes **6** interessant, das effektive magnetische Moment zu bestimmen.

Da in Lösung beide Isomere die gleiche Farbe haben und davon ausgegangen wird, dass nur der Komplex mit verzerrt quadratisch planarer Koordinationssphäre am Eisenion vorliegt, wurden zunächst NMR-spektroskopische Messungen nach EVANS<sup>[161,162]</sup> in deuteriertem Benzol durchgeführt und diese Werte dem Isomer mit verzerrt quadratisch planarer Koordinationssphäre am Eisen zugeordnet. Es konnte ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 4.89 \mu_{\text{B}}$  als Mittelwert von drei Messungen ermittelt werden. Dieser Wert stimmt genau mit dem berechneten Wert ( $\mu_{\text{eff}} = 4.89 \mu_{\text{B}}$ ) für vier ungepaarte Elektronen überein, wie sie für eine *high-spin* Konfiguration eines Eisen(II)ions zu erwarten ist.

Da das magnetische Moment des Isomers von **6** mit quadratisch planarer Koordination nicht in Lösung bestimmt werden kann (vgl. Abschnitt 3.5.3), wurden zusätzlich Messungen des effektiven magnetischen Moments am Feststoff mit einer Magnetwaage durchgeführt. So ergab sich für das Isomer mit exakt quadratisch planarem Koordinationspolyeder am Eisen ein effektives magnetisches Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 5.17 \mu_{\text{B}}$ . Dies bestätigt die *high-spin* Konfiguration des Komplexes. Das Ergebnis einer analogen Messung mit dem Isomer mit verzerrt quadratisch planarem Koordinationspolyeder am Eisen, spricht mit einem effektiven magnetischen Moment von  $\mu_{\text{eff}} = 5.24 \mu_{\text{B}}$  ebenfalls für eine *high-spin* Konfiguration.

Da das menschliche Auge Nuancen von unterschiedlichen Farben teilweise für den Betrachter deutlich unterschiedlich erscheinen lässt, war es von großem Interesse UV/vis-Studien an den beiden Isomeren von **6** durchzuführen und die subjektive Wahrnehmung in Zahlen zu fassen. UV/vis-spektroskopische Untersuchungen werden standardmäßig in Lösung durchgeführt. Aufgrund der bereits geschilderten Unbeständigkeit des Isomers mit quadratisch planarer Koordination in Lösung, wurde zunächst das blaue Isomer von **6** in Lösung UV/vis-spektroskopisch untersucht. Dabei konnte ein Absorptionsmaximum bei 657 nm beobachtet werden, welches einen Extinktionskoeffizienten von  $81 \text{ Lmol}^{-1}\text{cm}^{-1}$  aufweist (siehe Abbildung 3.18).

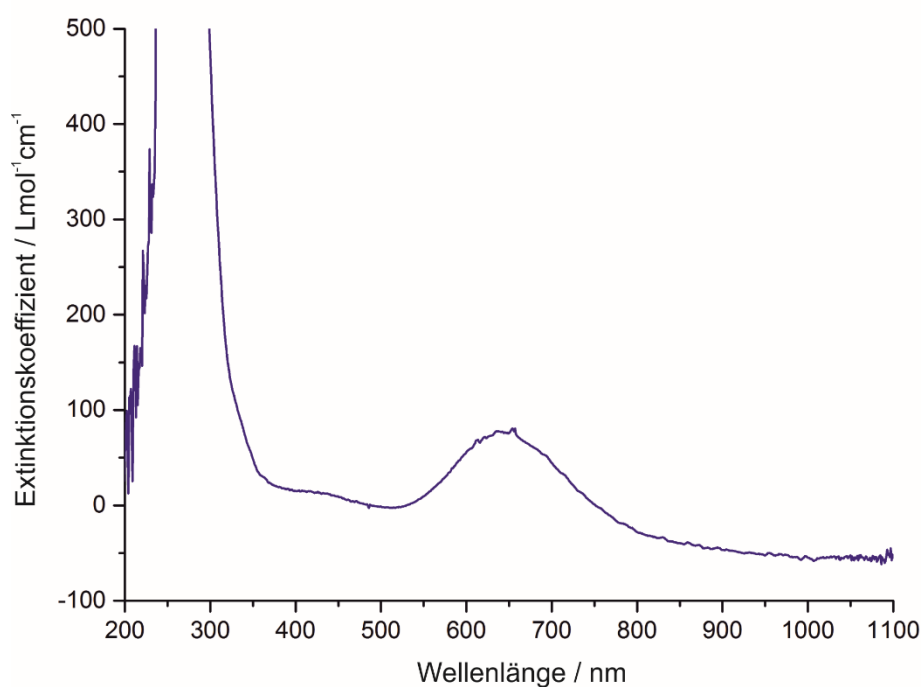


Abbildung 3.18: UV/vis-Spektrum von **6** in 1 millimolarer Toluol-Lösung.

Um die beiden Isomere von **6** spektroskopisch vergleichen zu können, wurden anschließend Festkörper-UV/vis-Messungen an KBr-Presslingen durchgeführt. Aufgrund der geringeren optischen Durchlässigkeit des Trägermaterials wurden im Vergleich zu den Studien in Lösung, Spektren deutlich schlechterer Qualität erhalten. Dennoch können Unterschiede zwischen den beiden Spektren festgestellt werden (siehe Abbildung 3.19).

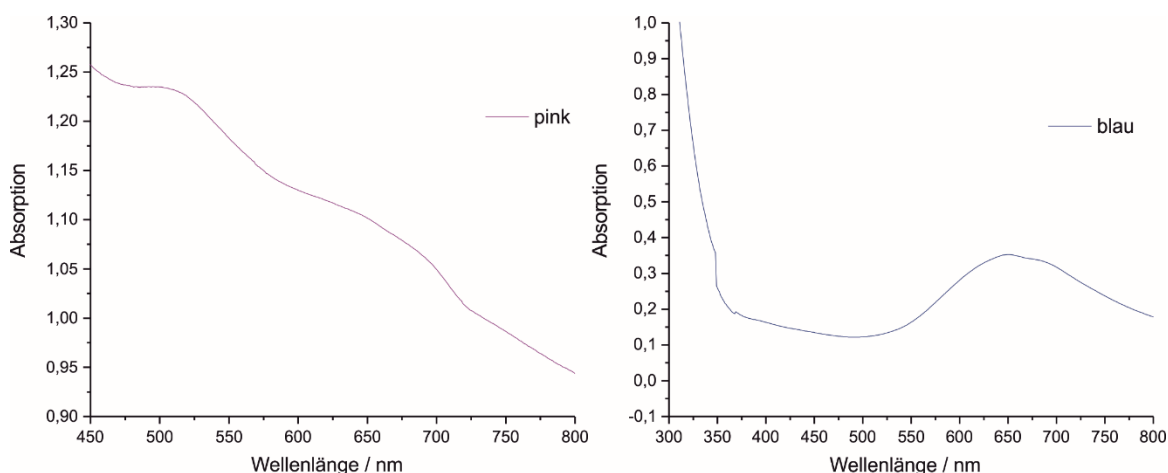


Abbildung 3.19: Vergleich der UV/vis-Spektren der beiden Isomere von **6** (links: pink, rechts: blau).

Während das Spektrum des Isomers von **6** mit verzerrt quadratisch planarer Koordination nur ein deutliches Maximum bei 650 nm aufweist, welches mit dem Absorptionsmaximum des in Lösung gemessenen UV/vis-Spektrums (657 nm) gut übereinstimmt, sind im Spektrum des Isomers mit quadratisch planarer Koordination zwei Absorptionsmaxima zu erahnen. Eines der beiden scheint wiederum mit dem Maximum des Isomers mit verzerrt quadratisch planarer Koordination übereinzustimmen, während zusätzlich ein zweites Maximum bei etwa 520 nm zu beobachten ist, durch welches auch spektroskopisch deutlich wird, dass es sich bei den Verbindungen um zwei unterschiedliche Isomere mit nicht nur für das menschliche Auge unterschiedlichen Farben handelt.

### 3.6 Ähnlichkeiten der molekularen Modelle 1 und 6 mit dem aktiven Zentrum der eisenhaltigen Zeolithe

Wie bereits in der Einleitung erläutert, ist es von zentraler Bedeutung, molekulare Modelle von eisenmodifizierten Zeolithen zu synthetisieren, um ein besseres Verständnis für die Prozesse, die bei katalytischen Oxidationsreaktionen ablaufen, zu erhalten. Als aktives Zentrum der eisenhaltigen Zeolithe wird das sogenannte  $\alpha$ -Eisen diskutiert, jedoch war dessen Aufbau lange unbekannt (vgl. Abschnitt 1.4). Im Jahr 2016 veröffentlichten SOLOMON und Mitarbeiter einen Artikel, welcher den Aufbau der katalytisch aktiven Einheit mit Hilfe von MÖSSBAUER- und UV/vis-Daten sowie DFT Rechnungen enthüllte.<sup>[163]</sup> Gestützt unter anderem auf die im Rahmen der vorliegenden Arbeit gewonnenen Daten<sup>[152]</sup> schließen die Autoren auf ein quadratisch planar koordiniertes Eisen(II)ion, welches in *high-spin* Konfiguration vorliegt und von Silanolfunktionen koordiniert wird (vgl. Abbildung 3.20). Neben dem Eisenion befinden sich außerdem zwei Aluminiumionen des Zeolithgerüsts in unmittelbarer Nähe zum Eisen.

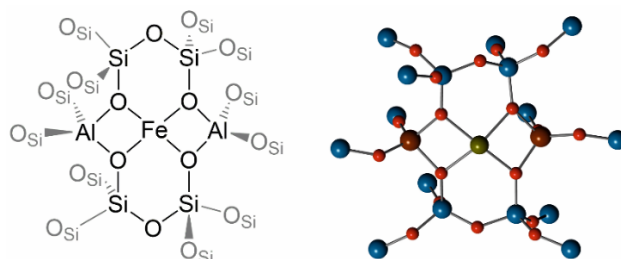


Abbildung 3.20: Aktives Zentrum von eisenhaltigen Zeolithen wie es von SOLOMON und Mitarbeitern aufgrund von DFT-Rechnungen postuliert wurde.<sup>[163]</sup>

Betrachtet man die Struktur, so fällt sofort die große Ähnlichkeit zu derjenigen des Eisensilanolatkomplexes **6** auf, in dem ebenfalls ein Eisenion von vier Silanolfunktionen quadratisch planar koordiniert wird. Während in der von SOLOMON und Mitarbeitern postulierten Struktur das  $\alpha$ -Eisenion von Silanol- und Aluminatfunktionen koordiniert wird, wird das Eisenion in der Verbindung **6** zusätzlich zu den Silanolfunktionen von Lithiumionen umgeben, welche für einen Ladungsausgleich sorgen.

Im Jahr 2016 wurde von VEITH und Mitarbeitern der Eisensilanolatkomplex **XXVII** veröffentlicht, welcher dem postulierten  $\alpha$ -Eisen strukturell auch recht nahe kommt

und dessen Eisenion ebenfalls zusätzlich durch Aluminatfunktionen koordiniert wird (vgl. Abschnitt 1.7.2).<sup>[101]</sup> Das Eisenion in **XXVII** wird jedoch außer von den Silanolatliganden zudem von zwei Wassermolekülen koordiniert und weist somit eine oktaedrische Koordinationssphäre auf. So wird zwar die Metallumgebung des  $\alpha$ -Eisens gut nachgeahmt, jedoch modelliert der hier vorgestellte Komplex **6**, was die Koordinationssphäre des Eisens angeht, das postulierte aktive Zentrum der eisenhaltigen Zeolithe deutlich besser (vgl. Abbildung 3.21).

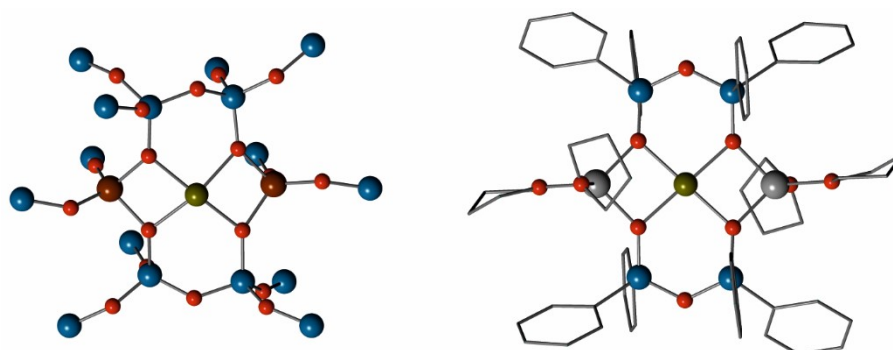


Abbildung 3.21: Vergleich der postulierten Struktur des aktiven Zentrums der eisenhaltigen Zeolithe (links) mit der Kristallstruktur des Isomers von **6** mit quadratisch planarer Koordination am Eisen, mit Silizium (blau), Eisen (grün), Sauerstoff (rot), Lithium (grau) und Aluminium (rotbraun). Die Wasserstoffatome wurden der Übersichtlichkeit halber nicht mit dargestellt.

Der Vergleich der UV/vis-Spektren zeigt, dass sich das  $\alpha$ -Eisen und der Silanolatkomplex **6** auch spektroskopisch ähneln. So wurde für das  $\alpha$ -Eisen im Festkörper eine Bande bei 629 nm beobachtet, ein Wert, welcher in einem Bereich liegt, der für quadratisch planare Eisen(II)verbindungen mit einem Spin von  $S = 2$  charakteristisch ist.<sup>[18,141,144,152,164]</sup> Die Bande wurde einem  $3d_{z^2} \rightarrow 3d_{x^2-y^2}$ -Übergang zugeschrieben, dessen hohe Energie aus der enormen Stabilität des  $3d_{z^2}$ -Orbitals in quadratisch planarer Koordinationssphäre resultiert. Auch der Eisensilanolatkomplex **6** weist mit 657 nm (Isomer mit verzerrt quadratisch planarer Koordinationssphäre) eine Bande in dieser Region auf und ahmt das aktive Zentrum der eisenhaltigen Zeolithe somit auch spektroskopisch gut nach. Die dinukleare Verbindung **1** weist eine Bande bei 624 nm auf und fügt sich damit gut in die anderen Werte ein. Tatsächlich stimmt der Wert von **1** im Vergleich mit dem des Komplexes **6** sogar besser mit dem Wert des  $\alpha$ -Eisen-Zentrums überein, obwohl die Koordination am Eisen in **1** nicht exakt planar ist.

Auch die MÖSSBAUER-Daten der hier vorgestellten Eisensilanolatkomplexe **1** und **6** stimmen sehr gut mit denen des aktiven Zentrums der eisenhaltigen Zeolithe überein. So wurde für das  $\alpha$ -Eisen eine Isomerieverschiebung von  $\delta = 0.89 \text{ mms}^{-1}$  gemessen, was sehr nahe am für die Eisensilanolatkomplexe **1** ( $\delta = 0.91 \text{ mm}^{-1}$ ) und **6** ( $\delta = 0.87$  bzw.  $0.93 \text{ mms}^{-1}$ ) gemessenen Wert liegt. Auch die sehr kleine Quadrupolaufspaltung des Eisensilanolatkomplexes **6** von  $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mms}^{-1}$  zeigt eine hohe Übereinstimmung mit dem Wert des  $\alpha$ -Eisens ( $\Delta E_Q = 0.55 \text{ mms}^{-1}$ ).<sup>[165]</sup> Dagegen ist die Quadrupolaufspaltung von **1** mit  $\Delta E_Q = 0.37 \text{ mms}^{-1}$  noch einmal deutlich kleiner als die des aktiven Zentrums der eisenhaltigen Zeolithe.

Aufgrund dieser spektroskopischen wie auch strukturellen Ähnlichkeiten zwischen den Eisensilanolatkomplexen **1** und **6** und dem aktiven Zentrum der eisenhaltigen Zeolithe war es interessant, auch die Reaktivität dieser Eisensilanolatkomplexe **1** und **6** gegenüber Sauerstoff und Distickstoffmonoxid zu untersuchen, denn die eisenhaltigen Zeolithe vermögen durch Reaktion mit diesen Molekülen Substrate katalytisch zu oxidieren. Möglicherweise kann auch bei der Reaktivität eine Ähnlichkeit zu den eisenhaltigen Zeolithen festgestellt werden.



### 3.7 Studien zur Reaktivität der Eisensilanolatkomplexe **1** und **6**

#### 3.7.1 Untersuchungen zur Reaktivität von **1** und **6** gegenüber molekularem Sauerstoff und Sauerstoffdonoren

Um zu überprüfen, ob die spektroskopischen Modelle des  $\alpha$ -Eisens auch dessen Reaktivität nachempfinden, wurde zunächst die Verbindung **1** auf ihre Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff sowie Sauerstoffdonoren wie Iodosobenzol und Trimethylamin-*N*-oxid untersucht. Bei Kontakt einer Lösung von **1** in Diethylether oder THF mit Sauerstoff konnte eine rasche Farbänderung von blau zu gelb beobachtet werden. Diese Reaktion konnte auch mittels IR-Spektroskopie verfolgt werden (vgl. Abbildung 3.22).

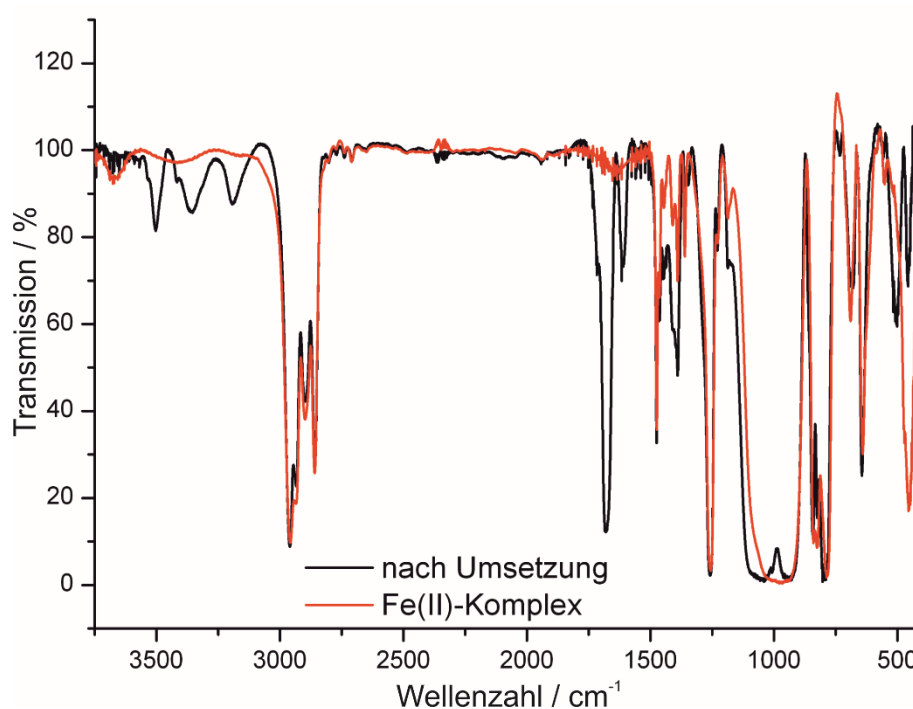


Abbildung 3.22: IR-Spektren von Verbindung **1** vor (rot) und nach der Umsetzung mit molekularem Sauerstoff (schwarz).

Nach Reaktion der Verbindung **1** mit molekularem Sauerstoff erschienen zwei neue Banden bei Wellenzahlen zwischen 1600 und 1700 cm<sup>-1</sup>. Außerdem wurden mehrere neue Signale im Bereich von Hydroxidschwingungen bei 3000-3500 cm<sup>-1</sup> detektiert. Die restlichen Signale der ursprünglichen Verbindung blieben nach Umsetzung mit Sauerstoff im Großen und Ganzen unverändert.

Bei Versuchen, die Umsetzung von **1** mit molekularem Sauerstoff mittels UV/vis-Spektroskopie zu verfolgen, wurde festgestellt, dass die Reaktion so schnell

stattfindet, dass die apparativ mögliche zeitliche Auflösung nur Anfangs- und Endzustand aufzuzeichnen erlaubt. Um die Reaktion dennoch zeitlich aufgelöst beobachten zu können, wurden weitere Messungen bei tiefen Temperaturen durchgeführt.

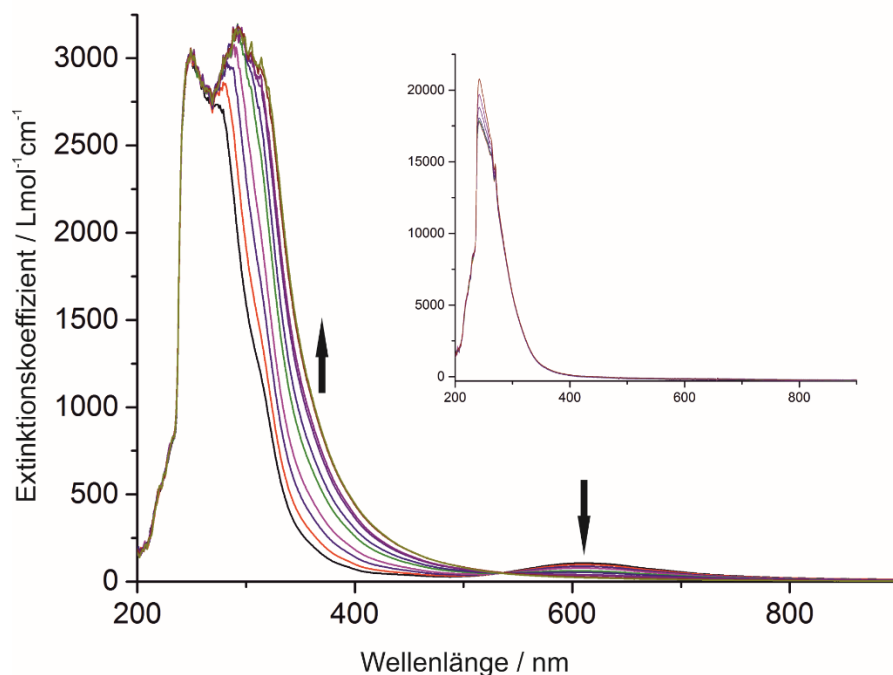


Abbildung 3.23: Zeitliche Änderung des UV/vis-Spektrums bei Umsetzung von **1** mit molekularem Sauerstoff bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in 1 mM Diethyletherlösung. Die gezeigten Spektren wurden 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40 und 45 s nach der Zugabe von Sauerstoff aufgenommen. Der eingefügte Graph zeigt die Umsetzung von **1** mit Sauerstoff in 0.1 mM Diethyletherlösung.

Wie in der Abbildung 3.23 zu erkennen, sinkt bei Inkubation von **1** mit molekularem Sauerstoff bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  die Bande bei 624 nm bis auf die Grundlinie ab und es tritt gleichzeitig eine neue Bande bei rund 350 nm auf. Diese Bande kann jedoch aufgrund des hohen Extinktionskoeffizienten nicht genau lokalisiert werden bzw. überlappt mit den Absorptionsbanden des Liganden. Auch Messungen deutlich verdünnterer Lösungen führen zu keinem differenzierteren Signal (vgl. eingefügter Graph Abbildung 3.23). Setzt man Verbindung **1** anstatt mit Sauerstoff mit Sauerstoffdonoren wie Iodosobenzol oder Trimethylamin-*N*-oxid um, so kann wiederum ein rascher Farbumschlag von blau zu gelb beobachtet werden. Auch UV/vis-Spektren nach diesen Umsetzungen zeigen die gleichen Merkmale, wie das nach der Umsetzung mit molekularem Sauerstoff, weshalb davon ausgegangen werden kann, dass in allen drei Fällen dasselbe Produkt gebildet wird. Da

Iodosobenzol und Trimethylamin-*N*-oxid leichter zu dosieren sind als gasförmiger Sauerstoff, konnte durch Zugabe unterschiedlicher Äquivalente zu einer Lösung von **1** in Diethylether mittels UV/vis- Spektroskopie nachgewiesen werden, dass bereits ein Äquivalent des Oxidationsmittels ausreicht, um einen kompletten Umsatz zu erreichen. Da weder ESI-massenspektroskopische noch NMR-spektroskopische Untersuchungen dieser Probe zur Identifizierung des Produktes beitragen konnten, bleibt dessen Zusammensetzung weiterhin unbekannt.

Auch der Eisensilanolatkomplex **6** wurde auf seine Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff hin untersucht. Dazu wurden wie schon im Falle von **1** UV/vis-Spektren während der Umsetzung bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in Diethylether aufgenommen. Auch hier konnte mit bloßem Auge ein Farbwechsel von blau zu gelb beobachtet werden, der sich auch in den während der Reaktion aufgezeichneten UV/vis-Spektren widerspiegelt (siehe Abbildung 3.24).

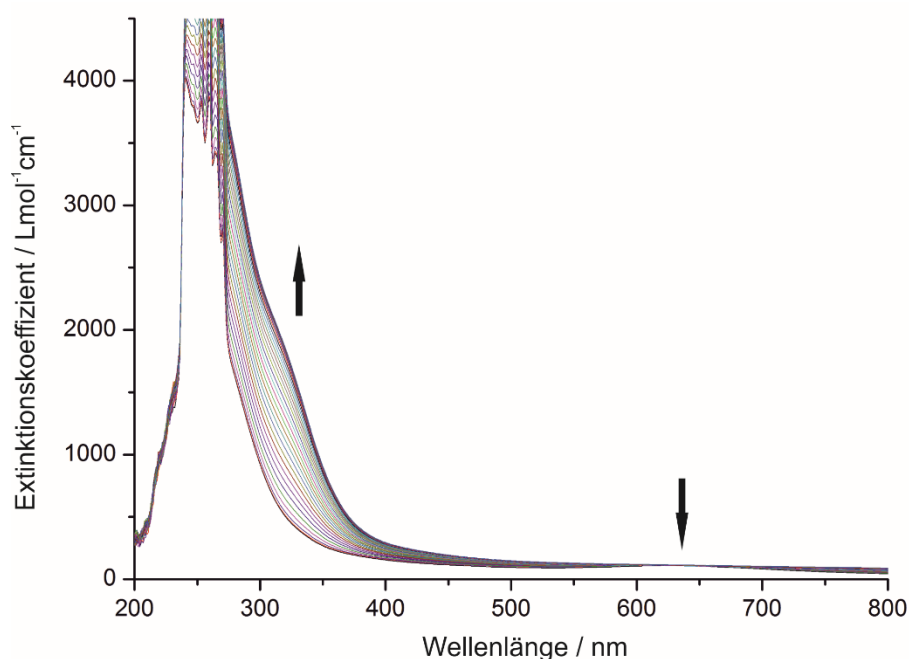


Abbildung 3.24: Zeitlicher Verlauf der UV/vis-Spektren während der Umsetzung des Eisensilanolatkomplexes **6** mit molekularem Sauerstoff bei  $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$  in einer 0.5 mM Lösung von Diethylether. Alle 2 s nach der Zugabe von Sauerstoff wurde ein Spektrum aufgenommen. Hier abgebildet ist die Veränderung der Spektren in den ersten zwei Minuten nach Zugabe von Sauerstoff.

Wiederum kann das Verschwinden der charakteristischen Bande des Eisensilanolatkomplexes **6** bei 657 nm und die Entwicklung eines neuen Absorptionsmaximums bei rund 350 nm beobachtet werden. Umsetzungen mit

anderen Sauerstoffdonoren führten zu dem gleichen Ergebnis, ebenso wie eine Umsetzung des Komplexes mit einem Überschuss an Wasser. Wiederum handelt es sich laut  $^1\text{H}$ -NMR-spektroskopischen Untersuchungen um eine paramagnetische Verbindung, die deshalb nicht weiter NMR-spektroskopisch analysiert werden konnte. Auch Versuche zur Kristallisation des erhaltenen Produktes sowie die ESI-massenspektrometrische Charakterisierung schlugen fehl, weshalb einer weiteren Charakterisierung des entstandenen Produktes enge Grenzen gesetzt waren. Möglicherweise führte die Reaktion zur vollständigen Zersetzung der Komplexe. Ein weiterer Hinweis darauf ist, dass **1** und **6** mit Sauerstoff ähnliche Spektren liefern und sich diese beim Erwärmen auf Raumtemperatur nicht mehr verändern.

### 3.7.2 Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber elementarem Schwefel

Nachdem die Umsetzung der Komplexe **1** und **6** mit Sauerstoff zu nicht identifizierbaren Produkten geführt hatte, lag es nahe, den sehr reaktionsfreudigen Sauerstoff gegen ein weniger reaktives Reagenz mit teilweise vergleichbaren Eigenschaften zu ersetzen. Daher wurde analog zu Arbeiten von THEOPOLD und Mitarbeitern in folgenden Untersuchungen auch das schwerere Homolog Schwefel eingesetzt.<sup>[166–168]</sup> Da Schwefel in elementarer Form als Feststoff vorliegt, wird so ebenfalls die Handhabung erleichtert. Die Eisensilanolatkomplexen **1** und **6** wurden auf ihre Reaktivität gegenüber elementarem Schwefel hin untersucht. Dazu wurde Schwefel in THF suspendiert, eine Lösung des jeweiligen Eisensilanolatkomplexes bei  $-60\text{ }^\circ\text{C}$  hinzugegeben und die Reaktion mittels UV/vis-Spektroskopie verfolgt (vgl. Abbildung 3.25).

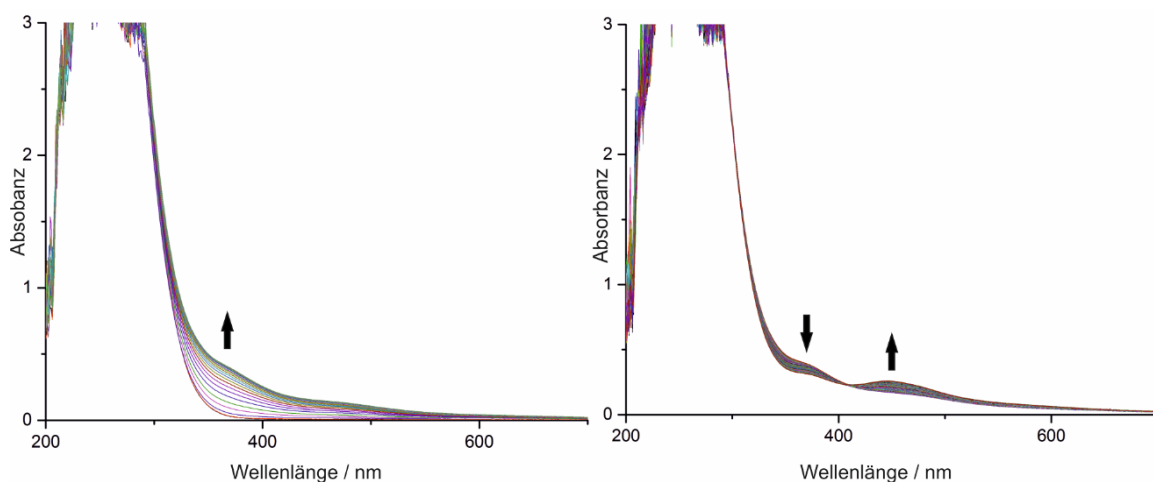


Abbildung 3.25: UV/vis-Spektren der Umsetzung einer THF-Lösung von **1** mit elementarem Schwefel. Links: Bildung einer Bande nach der Zugabe von Schwefel. Es wurde alle 10 s ein Spektrum aufgenommen. Abgebildet sind die ersten 20 Spektren, Rechts: weiterer Reaktionsverlauf, wiederum wurde alle 10 s ein Spektrum aufgenommen.

Für **6** konnte zunächst analog zur Umsetzung mit molekularem Sauerstoff keine Reaktion mit Schwefel beobachtet werden. Die Umsetzung von **1** jedoch führte zur Bildung einer Bande bei rund 350 nm. Wird die Reaktion jedoch weiter beobachtet, so nimmt diese Bande langsam wieder ab und eine neue Bande bei rund 450 nm tritt auf. Dies könnte auf die Bildung von [2Fe-2S]-Clustern hindeuten, welche bei 450 nm eine charakteristische Bande aufweisen.<sup>[169,170]</sup> Solch ein Cluster enthält neben zwei Schwefelatomen zusätzlich zwei Eisenatome. Das Vorhandensein von nur einem Eisenatom in Verbindung **6** erfordert zur Bildung eines analogen [2Fe-2S]-Clusters ein weiteres Komplexmolekül. Es müsste also eine intermolekulare Reaktion stattfinden. Aufgrund dieses Umstandes ist die Bildung eines [2Fe-2S]-Clusters bei der Umsetzung von **6** mit elementarem Schwefel vermutlich erschwert und wird nicht beobachtet.

### 3.7.3 Untersuchungen zur Reaktivität gegenüber N<sub>2</sub>O in An- und Abwesenheit organischer Substrate

Da die aktiven Zentren eisenhaltiger Zeolithe, das sogenannte  $\alpha$ -Eisen, mit Distickstoffmonoxid reagieren und anschließend in der Lage sind, Substrate zu oxidieren, war es von Interesse, die Reaktivität der Eisensilanolatkomplexe gegenüber Distickstoffmonoxid im Detail zu studieren.

Entsprechende Versuche zeigten, dass der in THF gelöste Komplex **6** gegenüber Distickstoffmonoxid keinerlei Reaktion aufweist. Möglicherweise ist dies auf die unzureichende Löslichkeit von Distickstoffmonoxid in THF zurückzuführen. Daher wurde der Eisensilanolat-komplex **6** anschließend in Toluol gelöst, welches eine höhere Löslichkeit für Distickstoffmonoxid aufweist. Anschließend wurde das Gefäß mit der Toluollösung des Komplexes **6** eingefroren, evakuiert und mit Distickstoffmonoxid (1 bar) befüllt. Die Lösung wurde aufgetaut, geschüttelt und wiederum mit Distickstoffmonoxid befüllt, um den Anteil an Distickstoffmonoxid auszugleichen, der sich bereits im Lösungsmittel gelöst hatte. Bereits nach kurzer Zeit (wenigen Minuten) konnte eine Farbänderung von blau zu grün beobachtet werden. Eine Elementaranalyse des erhaltenen Produktes zeigte, dass kein Stickstoff in das Molekül eingebaut worden war.

Es schien folglich möglich, dass ein Eisen(IV)oxokomplex (vgl. Abbildung 3.26) gebildet worden war. Auch quantenchemische Rechnungen, die von C. HERWIG durchgeführt wurden, zeigten, dass für einen solchen Komplex ein Energieminimum besteht, das in einer exothermen Reaktion erreicht wird.

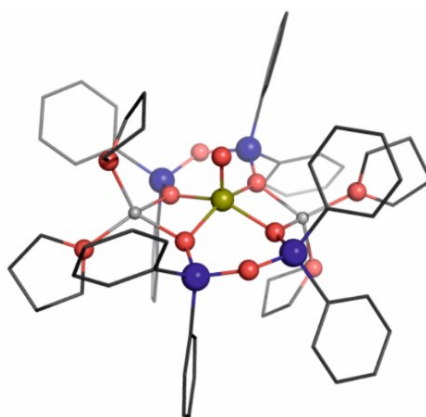


Abbildung 3.26: DFT-optimierte Struktur (B3LYP-D3/lacv3p) eines hypothetischen quadratisch pyramidalen  $\text{Fe}^{\text{IV}}=\text{O}$  Produktes der Reaktion des Eisensilanolatkomplexes **6** mit  $\text{N}_2\text{O}$ .

Aufgrund der Tatsache, dass eisenhaltige Zeolithe gute Katalysatoren zur Oxidation von beispielsweise Benzol zu Phenol mit Distickstoffmonoxid sind, war es von Interesse, auch die *in situ* Reaktivität des Produktes der Umsetzung von **6** mit Distickstoffmonoxid gegenüber Substraten zu untersuchen. Entsprechende Versuche wurden mittels Gaschromatographie verfolgt, um eventuell entstehende Oxidationsprodukte direkt detektieren zu können. Da ein hypothetischer Eisen(IV)oxokomplex eine sehr hohe Reaktivität aufweisen und folglich sofort Folgereaktionen eingehen sollte, wurde auf eine Trennung zwischen Katalysatoroxidation und dem darauffolgenden Schritt der Substratoxidation verzichtet. Es wurde sichergestellt, dass noch vor der Zugabe des Oxidationsmittels Substrat anwesend ist. Um einen möglichst großen Überschuss an Substrat zu generieren, wurden die Substrate Cyclohexadien bzw. Styrol gleichzeitig als Lösemittel für den Eisensilanolatkomplex **6** gewählt und diese Lösung anschließend mit Distickstoffmonoxid zur Reaktion gebracht. Zur Untersuchung der Reaktion mit 9,10-Dihydroanthracen wurde der Komplex in Toluol gelöst, das Substrat hinzugegeben und anschließend Distickstoffmonoxid zur Mischung hinzugegeben. Wiederum konnte die bereits bekannte Farbänderung von blau zu grün beobachtet werden. Alle Reaktionsmischungen wurden für 3 Stunden gerührt und anschließend durch Filtration über *Celite* vom Eisen befreit. Das so erhaltene Filtrat wurde gaschromatographisch untersucht. Der Vergleich der Gaschromatogramme der Substrate vor der Reaktion mit denen danach lieferte das gleiche Ergebnis.

Die Diskrepanz zwischen Farbumschlag und dem Ausbleiben der Bildung etwaiger oxidierter Spezies kann möglicherweise durch die Reaktion von **6** mit Resten an

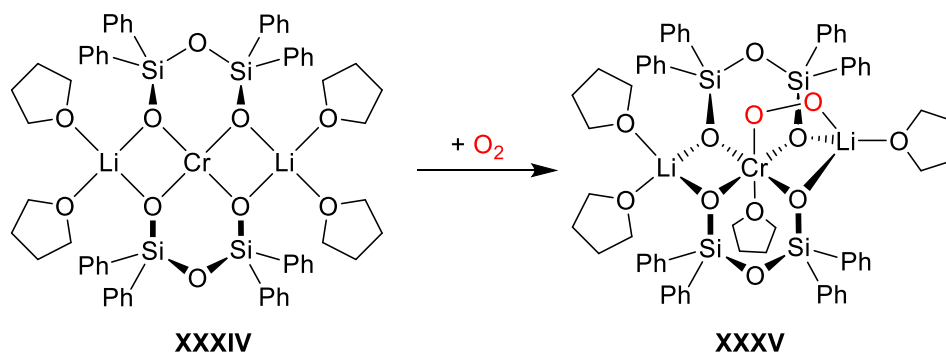
Sauerstoff (vgl. Abschnitt 3.7.1) im Distickstoffmonoxid erklärt werden. Die gelbe Farbe des Produktes führt bei substöchiometrischer Umsetzung zu der Wahrnehmung einer grünen Farbe als Mischung aus gelb und blau.

Da sich während der Reaktion zu einem potentiellen Eisen(IV)oxokomplex molekularer Stickstoff abspalten müsste, wurden von F. BECKMANN und C. HERWIG massenspektrometrische Untersuchungen sowie RAMAN-Messungen zu dessen Nachweis durchgeführt. Außer dem bereits im verwendeten Distickstoffmonoxid vorhandenen molekularen Stickstoff konnte jedoch kein weiterer Distickstoff nachgewiesen werden, was wiederum gegen die Bildung eines Eisen(IV)oxokomplexes spricht. Es obliegt zukünftigen Arbeiten, die Identität des Produktes des Eisensilanolatkomplexes **6** nach seiner Reaktion mit Distickstoffmonoxid weiter aufzuklären.



### 3.8 Modifizierung der Eisensilanolatkomplexe

Der Chromsilanolatkomplex **XXXIV** weist durch die Anordnung der Silanolatliganden um das zentrale Chromion sowie die zusätzlich koordinierenden Lithiumionen eine strukturelle Ähnlichkeit zu **6** auf. Dieser Komplex **XXXIV** wurde in der Arbeitsgruppe LIMBERG auf seine Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff untersucht. Dabei konnte die Bildung eines Superoxidkomplexes (siehe Schema 3.14) nachgewiesen werden.<sup>[171]</sup> Es wurde beobachtet, dass die zusätzlich am Komplex koordinierenden Lithiumionen helfen, das gebildete Superoxid zu stabilisieren. Wie in Schema 3.14 zu erkennen, ragt eines der Lithiumionen nach Koordination des Sauerstoffs aus der durch die Silanolatsauerstoffatome aufgespannten Ebene heraus. Einige Metall-Superoxid-Verbindungen dienen verschiedenen Enzymen wie z.B. Oxygenasen als aktives Zentrum<sup>[172,173]</sup> und werden generell als Schlüsselintermediate in der Oxidationskatalyse betrachtet. Aufgrund ihrer hohen Reaktivität konnten bisher nur wenige solcher Verbindungen isoliert und charakterisiert werden, weshalb das Superoxid **XXXV** des Chromsilanolatkomplexes **XXXIV** eine Rarität darstellt.



Schema 3.14: Reaktion des Chromsilanolatkomplexes **XXXIV** mit Sauerstoff unter Bildung des Superoxidkomplexes **XXXV**.<sup>[171]</sup>

Da sich ein analoger Superoxidkomplex vermutlich auch ausgehend von dem Eisensilanolatkomplexes **6** bildet, in dem Fall aber nicht stabil zu sein scheint (vgl. Abschnitt 3.7.1), lag die Überlegung nahe, andere Metallionen (ggf. auch redoxaktive) als Gegenionen in den Komplex einzubauen, welche so die Produkte der Reaktion mit Sauerstoff stabilisieren könnten.

Nach intensivem Literaturstudium lassen sich die folgenden drei synthetischen Konzepte zum Aufbau eines heterotrinuklearen Silanolatkomplexes mit Eisen als einem der Metalle unterscheiden:

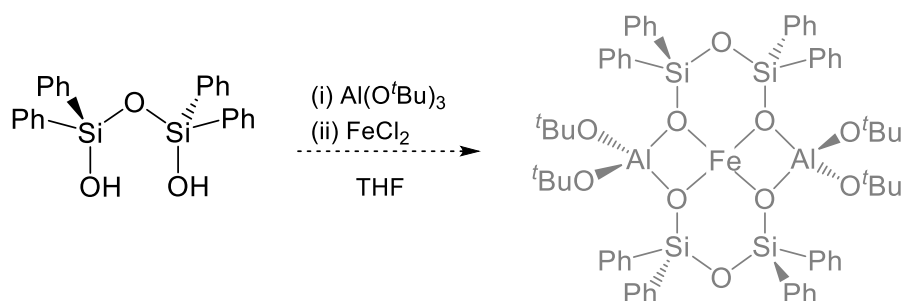
- (i) Basierend auf einer bekannten Austauschreaktion für Cobaltsilanolatkomplexe<sup>[89]</sup> erfolgt zunächst die Synthese eines Eisensilanolatkomplexes mit Lithiumionen als Gegenionen. Anschließend findet ein Austausch der Lithiumionen gegen andere Metallionen durch Umsetzung des Lithium/Eisensilanolatkomplexes mit Metallhalogeniden statt. Dabei sollten sich in organischen Lösungsmitteln unlösliche Lithiumhalogenide bilden, was die Triebkraft der Reaktion liefern sollte. Durch anschließende Filtration sollten sich diese leicht entfernen lassen.
- (ii) Eine weitere Option ist die Synthese eines Metallsilanolatkomplexes, welcher anstelle von Eisen ein anderes Metall enthält, wie z.B. des literaturbekannten Kupfersilanolatkomplexes **XXXVI'**<sup>[174]</sup>, dessen Gegenionen im Anschluss durch Reaktion mit Eisenhalogeniden durch Eisen ausgetauscht werden kann, so dass die Eisenionen nicht an zentraler Stelle des Komplexes liegen, sondern die beiden äußeren Metallzentren bilden.
- (iii) Ein gänzlich anderer Ansatz ist die direkte Synthese eines trinuklearen Silanolatkomplexes, ohne den Umweg über eine Austauschreaktion gehen zu müssen. Dafür kann der Ligandvorläufer einerseits mit einem basischen Eisensalz umgesetzt werden, so dass im entstehenden Metallsilanolatkomplex direkt alle Positionen durch Eisen besetzt werden. Andererseits schließt dieser Ansatz auch den Einsatz anderer Alkalimetallbasen zur Deprotonierung des Ligandvorläufers mit ein, so dass nach anschließender Reaktion mit einem Eisensalz ein Li-freier Eisensilanolatkomplex entsteht.

### 3.8.1 Versuche zum Austausch von Li gegen Al

Wie bereits im Abschnitt 3.6 diskutiert, ähnelt der Eisensilanolatkomplex **6** der postulierten Struktur des  $\alpha$ -Eisen-Zentrums sehr: die unmittelbare Umgebung des Eisenions unterscheidet sich von derjenigen des  $\alpha$ -Eisens nur durch die Lithiumgegenionen, deren Positionen im  $\alpha$ -Eisen von Aluminiumionen besetzt werden.<sup>[163]</sup> Aufgrund dieser Tatsache ist der Austausch der Lithiumionen gegen Aluminiumionen von wissenschaftlichem Interesse. So könnte das aktive Zentrum der eisenhaltigen Zeolithe und möglicherweise auch dessen Reaktivität gegenüber Distickstoffmonoxid (vgl. Abschnitt 1.4) noch besser nachgebildet werden.

Es existiert bereits der Eisensilanolatkomplex **XXVII**, welcher Aluminiumionen als Gegenionen enthält; in diesem wird das Eisenion allerdings nicht quadratisch planar koordiniert, sondern neben den Silanolatfunktionen zusätzlich von zwei Wassermolekülen oktaedrisch umgeben (vgl. Abschnitt 1.7.2).<sup>[101]</sup> Dieser Komplex ahmt folglich die Struktur des  $\alpha$ -Eisen-Zentrums in Hinsicht auf die Koordination des Eisens nur schlecht nach. Wenn es gelänge, die Lithiumionen von **6** durch Aluminiumionen auszutauschen, so erhielte man vermutlich ein deutlich besseres strukturelles Modell.

Zur Synthese eines aluminiumkoordinierten Eisensilanolatkomplexes wurde zunächst ein basisches Aluminiumsalz eingesetzt, welches direkt mit dem Ligandvorläufer reagieren kann (siehe Schema 3.15), wodurch die Bildung eines Lithiumion-koordinierten Zwischenproduktes vermieden wird (vgl. Synthesestrategie (iii) Abschnitt 3.8).



Schema 3.15: Ansatz zur Synthese eines hypothetischen molekularen Modells des sogenannten  $\alpha$ -Eisens der eisenhaltigen Zeolithe durch direkte Synthese ausgehend von **LH<sub>2</sub>** mit Aluminiumionen anstelle von Lithiumionen.

Die Umsetzung erfolgte in Anlehnung an die Synthese des Eisensilanolatkomplexes **6** durch Deprotonierung des Liganden mit Aluminium*tert*butanolat in THF und anschließender *in situ* Umsetzung des entstandenen Produktes mit Eisen(II)chlorid. Analog zur Synthese des Eisensilanolatkomplexes **6** wurde das erhaltene Reaktionsprodukt durch Extraktion mit Diethylether aufgereinigt. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte THF-Lösung des Produktes konnten Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Es handelt sich bei den vermessenen Kristallen jedoch nicht um den anvisierten Eisen-Aluminium-Silanolatkomplex, sondern lediglich um die zyklisierte Form des eingesetzten Ligandvorläufers (siehe Abbildung 3.27). Folglich finden hier Umstrukturierungsreaktionen statt. Der Ligandvorläufer **LH<sub>2</sub>** scheint in seiner Struktur nicht stabil gegenüber dem eingesetzten basischen Aluminiumsalz zu sein oder aber der Zusatz des Eisensalzes führte zu einer Zersetzung des bereits entstandenen Produktes.

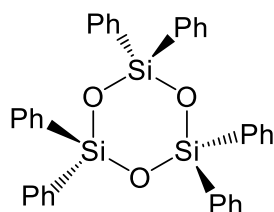
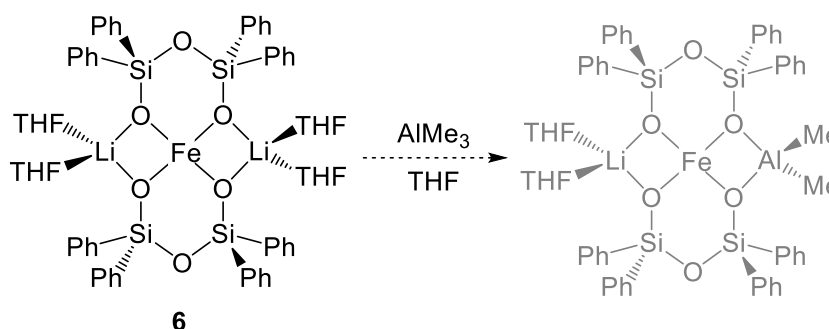


Abbildung 3.27: Zyklisiertes Produkt nach Umsetzung des Ligandvorläufers mit Aluminium*tert*butanolat und Eisen(II)chlorid.

Der Austausch von Lithium*tert*butanolat gegen Aluminium*tert*butanolat scheint also nicht ohne weiteres zu den angestrebten Produkten zu führen. Aus diesem Grund wurde als nächstes die erste oben vorgestellte Synthesestrategie (vgl. (i) in Abschnitt 3.8) verfolgt.

Grundlage dieser Strategie bilden Arbeiten von EDELMANN und Mitarbeitern, in denen ausgehend von einem Scandiumsilanolatkomplex durch Umsetzung mit Trimethylaluminium der Austausch der Lithiumionen gegen Aluminiumionen gelang. Es resultierte ein heterotrimetallischer Silanolatkomplex mit Lithium-, Scandium- und Aluminiumionen.<sup>[97]</sup> In Analogie zu dieser Arbeit wurde untersucht, ob ausgehend vom Eisensilanolatkomplex **6** heterotrinukleare Eisenkomplexe dargestellt werden können (siehe Schema 3.16).



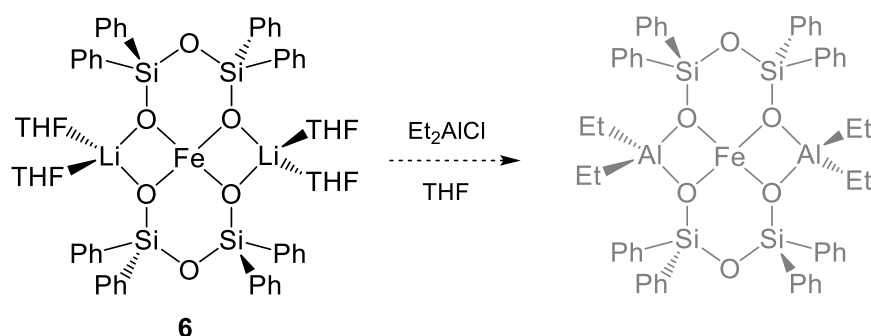
Schema 3.16: Umsetzung des Eisensilanolatkomplexes **6** mit Trimethylaluminium analog einer Synthese von EDELMANN und Mitarbeitern.

Nach Umsetzung des Eisensilanolatkomplexes **6** mit zwei Äquivalenten Trimethylaluminium, analog zur Synthese des Scandium-Aluminium-Silanolatkomplexes von EDELMANN und Mitarbeitern konnte nach kurzer Zeit eine Schwarzfärbung der Lösung beobachtet werden. Nach Absetzen des sich bildenden Feststoffes wurde auf die Bildung von elementarem Eisen geschlossen, da dieser magnetisch am Rührfisch haftete.

Um diese unerwünschte Reduktion zu unterbinden, wurde der Aluminiumvorläufer gewechselt. Im Zuge einer analogen Umsetzung mit Aluminiumtrichlorid könnte Lithiumchlorid entstehen, dessen Bildung eine Triebkraft für die Reaktion sein könnte.

Bei der Reaktion von **6** mit Aluminiumchlorid konnte eine Entfärbung der Lösung von blau nach farblos beobachtet werden. ESI-massenspektrometrische Messungen zeigten weder Signale für **6**, noch diejenigen eines Aluminiumsilanolatkomplexes. Generell konnten keine intensiven Signale mit dem Isotopenmuster des Eisens detektiert werden. Nach Aufarbeitung des erhaltenen Produktes konnten farblose Kristalle gezüchtet werden. Diese wurden röntgenstrukturanalytisch untersucht. Wie auch schon bei der Umsetzung des Ligandvorläufers mit Aluminium*tert*butanolat und Eisen(II)chlorid wurde auch hier die zyklisierte Form des Ligandvorläufers beobachtet.

Als weiterer möglicher Aluminiumvorläufer wurde Diethylaluminiumchlorid als Aluminiumreagenz untersucht (siehe Schema 3.17).



Schema 3.17: Versuch der Synthese eines Eisensilanolatkomplexes mit zusätzlich koordinierenden Aluminiumionen zur strukturellen Modellierung des aktiven Zentrums von eisenhaltigen Zeolithen.

Bei Umsetzung des Eisensilanolatkomplexes **6** mit Diethylaluminiumchlorid in THF konnte eine Entfärbung der Reaktionslösung von blau zu farblos beobachtet werden. Nach Aufarbeitung wurde das Reaktionsprodukt ESI-massenspektrometrisch untersucht, wobei ein Signal bei  $m/z$  851.18 detektiert werden konnte. Rechnerisch stimmt dieser Wert mit einem Aluminosilanolatkomplex  $[L_2Al]^-$  überein, also dem Produkt eines Austauschs des Eisenions gegen ein Aluminiumion, wofür das in Abbildung 3.28 gezeigte Isotopenmuster des Signals spricht.

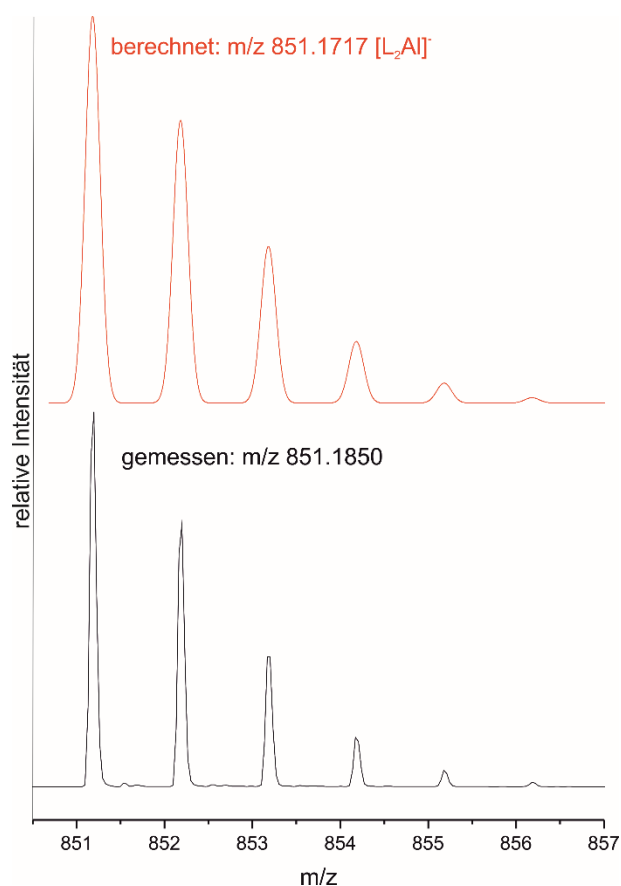


Abbildung 3.28: Ausschnitt des ESI-Massenspektrums der Reaktionsmischung nach Umsetzung von **6** mit Diethylaluminiumchlorid.

Weitere Untersuchungen zur Identifizierung des möglicherweise entstandenen Aluminiumsilanolatkomplexes wurden nicht durchgeführt, da solch ein Komplex nicht die Kriterien zur Nachbildung von eisenhaltigen Zeolithen erfüllt.

Zusammenfassend lässt sich sagen, dass der Austausch der Lithiumionen gegen Aluminiumionen, ob ausgehend vom Ligandvorläufer **LH<sub>2</sub>** oder vom bereits synthetisierten Eisensilanolatkomplex **6**, nicht ohne weiteres möglich zu sein scheint.

### 3.8.2 Versuche zum Austausch der Alkalimetallgegenionen gegen zweiwertige, redoxaktive Metalle

Da der Austausch eines der Lithiumionen im Cobaltsilanolatkomplex **II** bereits publiziert wurde,<sup>[89]</sup> schien es erfolgversprechend, solche Austauschreaktionen mit Verbindung **6** zu untersuchen (vgl. Synthesestrategie (i) Abschnitt 3.8). Dazu wurde mit zwei Äquivalenten Cobaltchlorid umgesetzt, um beide Lithiumionen durch Cobalt zu ersetzen. Dabei konnte eine schwache Farbänderung zu einem anderen Blauton beobachtet werden. ESI-massenspektrometrische Untersuchungen nach Aufarbeitung des erhaltenen Produktes zeigten jedoch nur das Signal des Eisensilanolatkomplexes **6**. Dieser scheint allerdings unter ESI-massenspektrometrischen Methoden sehr gut detektierbar zu sein und wird auch beobachtet, wenn er nachgewiesenermaßen nur in Spuren vorhanden ist. Die Kristallisation des erhaltenen Produktes gelang nicht, so dass keine Röntgenstrukturanalyse durchgeführt werden konnte. Vergleicht man jedoch IR-Spektren des eingesetzten Komplexes **6** und des entstandenen Produktes, so ist deutlich ersichtlich, dass es sich nicht um die gleiche Verbindung handelt (siehe Abbildung 3.19).

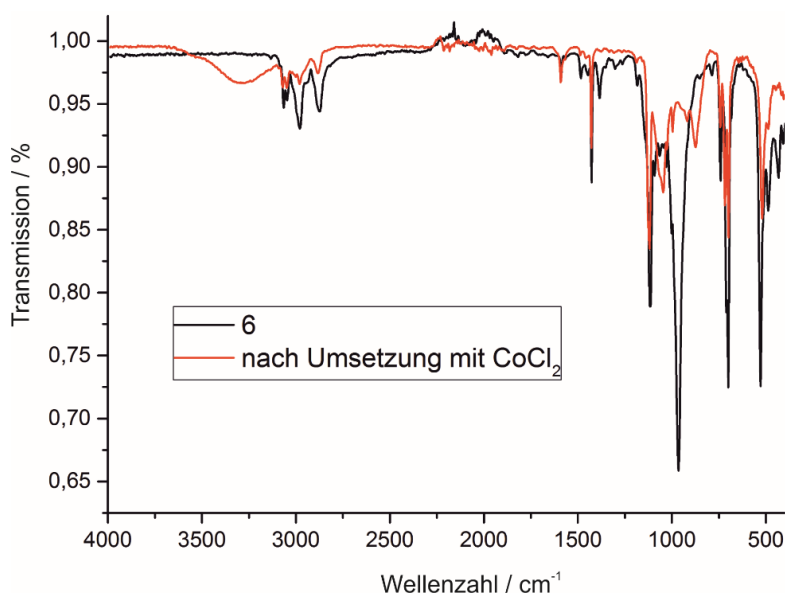
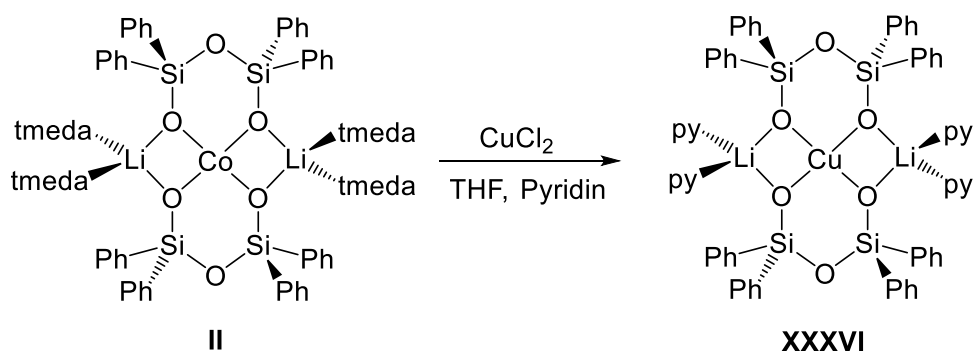


Abbildung 3.29: Vergleich der IR-Spektren der Verbindung **6** vor und nach der Umsetzung mit Cobalt(II)chlorid.



Im Jahr 1991 untersuchten SULLIVAN und Mitarbeiter eine ähnliche Austauschreaktion der Gegenionen eines Metallsilanolatkomplexes. Bei dem Versuch, die Lithiumionen in Komplex **II** gegen Kupferionen auszutauschen, wurde beobachtet, dass sich nicht wie geplant ein heterotrinuklearer Cobaltsilanolatkomplex mit Kupferionen als Gegenionen bildet, sondern dass das Cobaltion im Zentrum des Moleküls durch Kupfer(II)ionen ausgetauscht wurde (siehe Schema 3.18).<sup>[86]</sup>



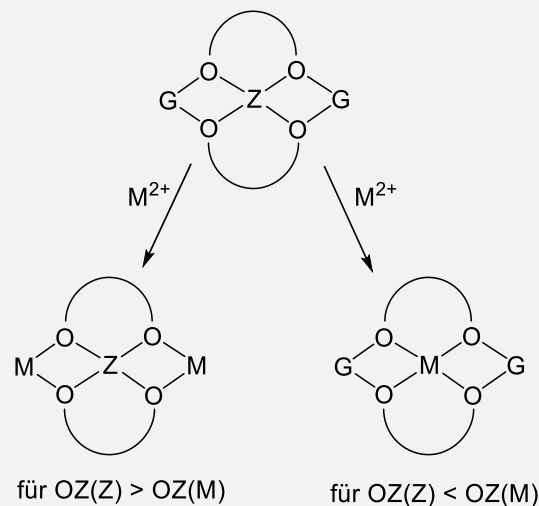
Schema 3.18: Austausch des zentralen Cobaltions in **II** durch Kupfer nach Zugabe von Kupferchlorid und Pyridin, veröffentlicht von SULLIVAN und Mitarbeitern.<sup>[86]</sup>

Es scheint also nicht möglich zu sein, die Lithiumionen gegen beliebige Metalle auszutauschen, vielmehr scheint es eine Regelmäßigkeit zu geben, wann die Gegenionen ausgetauscht werden und wann das zentrale Metallion ausgetauscht wird. Ähnliche Beobachtungen in Bezug auf den Austausch von zentralen Metallionen wurden 1948 erstmals beschrieben und zur IRVING-WILLIAMS-Reihe systematisiert.

*Exkurs: IRVING-WILLIAMS-Reihe*

Die IRVING-WILLIAMS-Reihe beschreibt die thermodynamische Stabilität von zweiwertigen Metallkomplexen und wurde 1953 noch einmal bestätigt:<sup>[175,176]</sup>

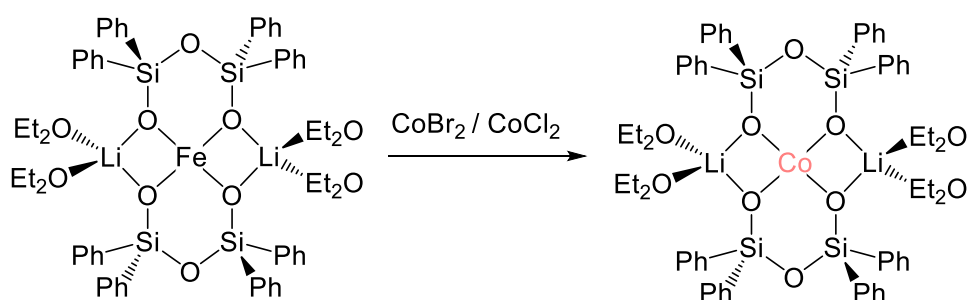
Wird ein Übergangsmetallkomplex der ersten Periode der Übergangsmetalle, welcher mehr als einem Metallion enthält, mit einem Metallsalz umgesetzt, dessen Metall sich im Periodensystem weiter rechts befindet als das zentrale Metall des betreffenden Komplexes, so wird ein Austausch des zentralen Metallions stattfinden. Lässt man dagegen einen Metallkomplex mit einem Metallsalz reagieren, dessen Metall weiter links im Periodensystem steht, so wird ein Austausch der Gegenionen stattfinden (vgl. Schema 3.19).



Schema 3.19: Schematische Verdeutlichung des Reaktionsprinzips der IRVING-WILLIAMS-Reihe mit Z = zentrales Metallion, G = Gegenion, M = Übergangsmetall der ersten Periode und OZ = Ordnungszahl.

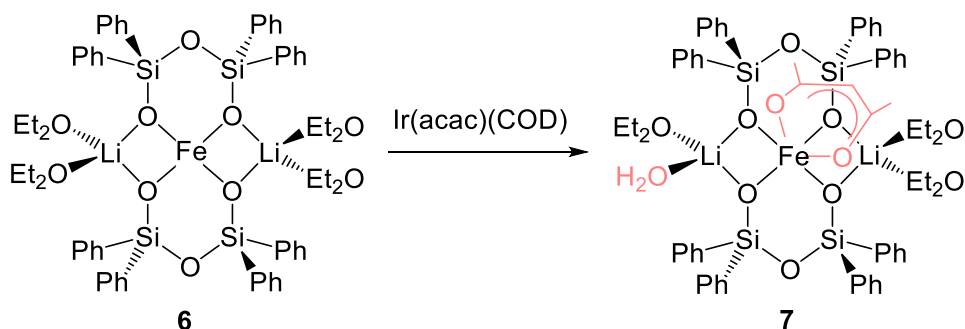
Diese Beobachtung wurde für eine weite Anzahl von Liganden bestätigt und lässt sich sogar auf Proteine, also auf biologische Fragestellungen übertragen, wo das Wissen um diesen Zusammenhang vielfache Anwendung findet.<sup>[177-181]</sup>

Basierend auf den Vorhersagen der IRVING-WILLIAMS-Reihe und den Ergebnissen von SULLIVAN ist anzunehmen, dass die Umsetzung von **6** mit zweiwertigen Cobaltsalzen nicht zum Austausch der Lithiumionen gegen Cobaltionen geführt hat, sondern dass sich lediglich der analoge Cobaltsilanolatkomplex gebildet hat, welcher ebenfalls eine blaue Farbe aufweisen sollte (vgl. Schema 3.20).<sup>[91]</sup>



Schema 3.20: Austausch des zentralen Eisenions von **6** gegen Cobalt durch Umsetzung des Eisensilanolatkomplexes **6** mit zweiwertigen Cobalthalogeniden.

Nachdem die Umsetzung mit Cobaltsalzen nicht zu den gewünschten Produkten führte, wurden weitere Metallionen als Austauschpartner für die Lithiumionen in Betracht gezogen. Zunächst wurde das einwertige Iridium ausgewählt. Dazu wurde der Eisensilanolatkomplex **6** mit zwei Äquivalenten Acetylacetonato-1,5-cyclooctadieniridium(I) zur Reaktion gebracht, um beide Lithiumionen gegen Iridiumionen auszutauschen (vgl. Schema 3.21). Dabei konnte ein Farbumschlag von blau zu grün beobachtet werden. Während ESI-massenspektrometrisch keine Signale detektiert werden konnten, die man definierten Verbindungen hätte zuordnen können, konnten durch Aufarbeitung des erhaltenen Produktes und Abdampfen des Lösungsmittels von einer konzentrierten Diethyletherlösung Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren.



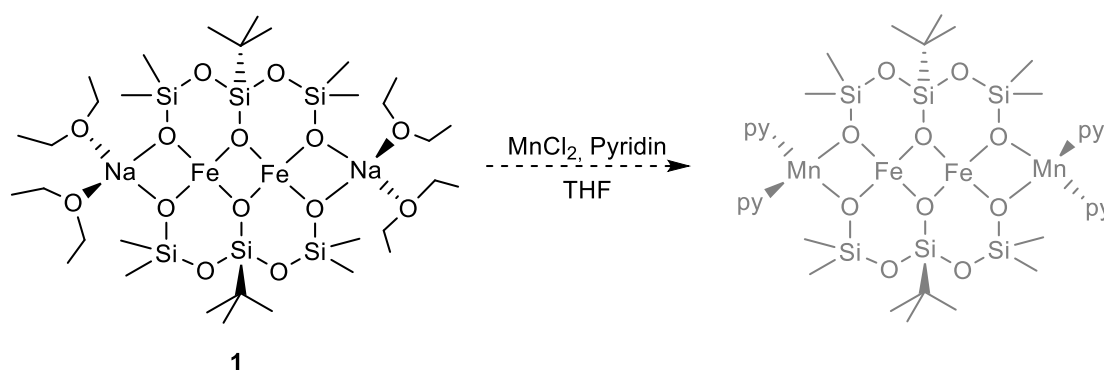
Schema 3.21: Reaktion des Eisensiloxidkomplexes **6** mit Acetylacetonato-1,5-cyclooctadieniridium(I) und damit einhergehende Oxidation in THF führt zur Anbindung eines Acetylacetonatoliganden an das zentrale Eisenion.

Dabei erwies sich das fragliche Reaktionsprodukt nicht als Eisen-Iridium-Silanolatkomplex, sondern als ein durch Anbindung eines der Acetylacetonatoliganden an das Eisenion oxidierter Eisensilanolatkomplex **7**. Eines der koordinierenden Diethylethermoleküle der Lithiumionen wurde außerdem durch ein Wassermolekül ausgetauscht, dessen Quelle innerhalb der Reaktionsmischung nicht ersichtlich ist. Möglicherweise waren Reste an Wasser im verwendeten Lösungsmittel enthalten. Ein Austausch der Lithiumionen gegen Iridium konnte dementsprechend nicht realisiert werden.

Da mit Chrom als Metallion bereits Superoxidkomplexe des Silanolatliganden stabilisiert werden konnten, lag die Idee nahe, auch Versuche zu unternehmen, die Gegenionen der Eisensilanolatkomplexe gegen Chrom auszutauschen und anschließend die Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff zu untersuchen. Wird der Eisensilanolatkomplex **6** mit zwei Äquivalenten Chrom(II)chlorid zur Reaktion gebracht, so kann nach einer Stunde Rühren bei Raumtemperatur eine Entfärbung der Reaktionslösung beobachtet werden. Nach Aufarbeitung der Reaktionslösung konnten durch Diffusion von *n*-Hexan in eine konzentrierte THF-Lösung des Produktes Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet waren. Bei den vermessenen Kristallen handelt es sich nicht um einen Eisen-Chrom-Silanolatkomplex, sondern lediglich um den protonierten Ligandvorläufer **LH<sub>2</sub>**. Wiederum scheinen Reste an Wasser im verwendeten Lösungsmittel oder im Chromchlorid ein möglicherweise resultierendes Produkt zersetzt und zur Protonierung des Liganden geführt zu haben.

Da es SULLIVAN und Mitarbeitern gelungen war, ausgehend vom Cobaltsilanolatkomplex **II** durch Umsetzung mit Manganchlorid und Zugabe von

Pyridin eines der Lithiumionen gegen Mangan(II)ionen auszutauschen,<sup>[89]</sup> wurde eine analoge Reaktion auch für den Eisensilanolatkomplex **1** durchgeführt. Dabei konnte jedoch keine Reaktion beobachtet werden. Wird eine Lösung von Verbindung **1** mit Mangan(II)chlorid bei Raumtemperatur gerührt, so kann zunächst keine Reaktion beobachtet werden; bei Zugabe von Pyridin kommt es jedoch zu einem raschen Farbumschlag von blau zu gelb (siehe Schema 3.22). Um auszuschließen, dass der Farbumschlag auf eine Reaktion von Mangan(II)chlorid mit Pyridin oder von Verbindung **1** mit Pyridin zurückzuführen ist, wurden analoge Umsetzungen ohne Zugabe von Verbindung **1** bzw. ohne die Zugabe von Manganchlorid durchgeführt. Eine Farbänderung konnte bei keiner dieser Vergleichsmischungen beobachtet werden, was darauf schließen lässt, dass alle drei Reagenzien bei der Induktion des Farbumschlages involviert sind.



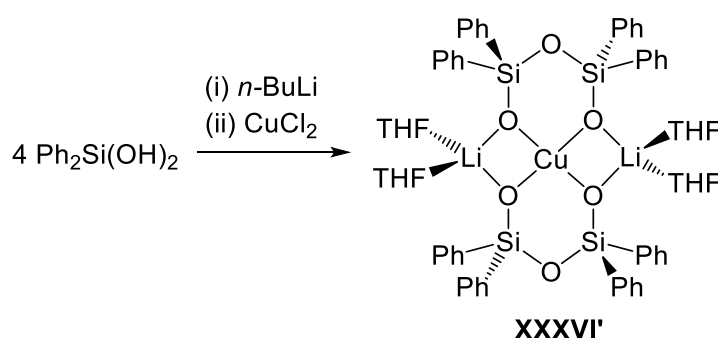
Schema 3.22: Mögliche Bildung eines Eisen-Mangansilanolatkomplexes nach Umsetzung von **1** mit Manganchlorid und Zugabe von Pyridin.

Da mehrere verschiedene Versuche einer Kristallisation keine geeigneten Kristalle lieferten und auch auf Basis der Ergebnisse von ESI-Massenspektrometrie und NMR-Spektroskopie keine Aussagen zum entstandenen Produkt gemacht werden konnten, bleibt die genaue Zusammensetzung und Struktur des gebildeten Produktes offen.

Wurde ausgehend vom Eisensilanolatkomplex **6** versucht, einen heterotrinuklearen Eisen-Kupfer-Silanolatkomplex durch Zugabe von Kupfer(I)salzen darzustellen, so fand anstatt eines Austausches der Lithiumionen gegen Kupferionen lediglich eine Disproportionierung des Kupfers statt, welche zur Bildung eines Kupferfilmes im Reaktionsgefäß führte. Im Zuge der Umsetzung der Eisensilanolatkomplexe **1** und **6** mit Kupfer(II)salzen sollten nach den Vorhersagen der IRVING-WILLIAMS-Reihe lediglich die korrespondierenden Kupfersilanolatkomplexe gebildet werden.

Zusammengefasst lieferte Synthesestrategie (i) (vgl. Abschnitt 3.8) keine valide Route zu den gewünschten Metallsilanolatkomplexen. Daher wurde anschließend Weg (ii) (vgl. Abschnitt 3.8) eingeschlagen, um heterotrinukleare Silanolatkomplexe mit Eisen zu erhalten. Auf Grundlage dieser Synthesestrategie schien es interessant, zu untersuchen, ob es möglich ist, einen Kupfersilanolatkomplex mit Eisen(II)ionen zur Reaktion zu bringen.

Dazu wurde zunächst der Kupfersilanolatkomplex **XXXVI'** nach einer literaturbekannten Synthese hergestellt und dieser anschließend mit Eisensalzen zur Reaktion gebracht (siehe Schema 3.23). <sup>[174]</sup>

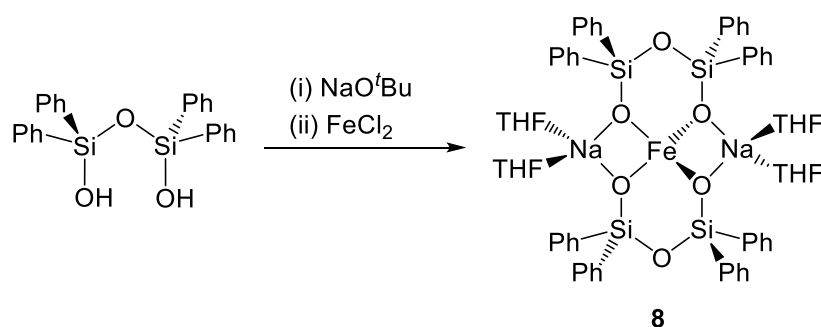


Schema 3.23: Darstellung des Kupfersilanolatkomplexes **XXXVI'** nach einer Synthese von EVANS und Mitarbeitern.

Ein ESI-Massenspektrum, welches nach der Umsetzung mit Eisen(II)chlorid aufgenommen wurde, zeigte lediglich ein Signal des Eisensilanolatkomplexes **6**. Anscheinend tritt hier also eine Abweichung von der IRVING-WILLIAMS-Reihe auf, nach welcher der Kupfersilanolatkomplex stabiler sein sollte als der Eisensilanolatkomplex **6**.<sup>[175]</sup> Da für diese Umsetzung keine Ausbeute bestimmt wurde, ist es auch möglich, dass lediglich ein geringer Prozentsatz an Eisensilanolatkomplex **6** gebildet wurde und dieser im ESI-Massenspektrum leichter zu detektieren war als der Ausgangskomplex **XXXVI'**. Es konnte aber kein gemischter Kupfer-Eisen-Silanolatkomplex nachgewiesen werden, weshalb davon ausgegangen wird, dass sich ein solcher auch in dieser Umsetzung nicht gebildet hat.

### 3.8.3 Ersatz der Li-Gegenionen durch andere Alkalimetalle

Die quadratisch planare Koordination eines *high-spin* Eisen(II)ions wird nur sehr selten beobachtet. Zwar sagen quantenchemische Rechnungen für die Struktur mit quadratisch planarer Koordination am Eisenion von **6** ein lokales Energieminimum voraus, die verzerrt quadratisch planare Koordination sollte aber geringfügig stabiler sein. Aufgrund der geringen Energieunterschiede ist es interessant zu sehen, ob der Austausch des koordinierenden Gegenions durch ein anderes Alkalimetall (vgl. Synthesestrategie (iii) Abschnitt 3.8) Einfluss auf die Koordinationssphäre der Eisenionen hat. Auch eine Veränderung der Reaktivität durch diesen Austausch ist denkbar. Zu diesem Zwecke wurde Lithium zunächst gegen Natrium ausgetauscht. Dabei wurde auf einen sukzessiven Austausch der Alkalimetalle verzichtet und direkt vom Ligandvorläufer ausgegangen. Die Synthese eines Eisensilanolatkomplexes mit Natrium als Gegenion wurde analog zur Synthese von **6** durchgeführt. Der Ligandvorläufer wurde mit Natrium*tert*butanolat zur Reaktion gebracht. Aufgrund der verglichen mit Lithium*tert*butanolat höheren Reaktivität der Base wurde die Reaktionsmischung anstatt drei Stunden nur etwa eine Stunde lang gerührt. Anschließend wurde *in situ* Eisen(II)chlorid hinzugegeben und die Reaktionsmischung weiter gerührt (vgl. Schema 3.24). Dabei konnte nach kurzer Zeit ein Farbumschlag der Reaktionslösung von farblos zu hellblau beobachtet werden.



Schema 3.24: Synthese eines Eisensilanolatkomplexes **8** mit Natriumionen als Gegenionen ausgehend von **LH<sub>2</sub>** durch einen Wechsel von Lithium*tert*butanolat zu Natrium*tert*butanolat und anschließende Umsetzung mit Eisen(II)chlorid.

Die Reaktion wurde analog zu **6** aufgearbeitet, indem die Reaktionsmischung nach Entfernung des Lösungsmittels mit Diethylether extrahiert wurde, um das Nebenprodukt Natriumchlorid abzutrennen. Durch Diffusion von *n*-Hexan in eine

konzentrierte THF-Lösung des Reaktionsproduktes konnten blaue Kristalle von **8** erhalten werden. Diese wurden mittels Röntgenstrukturanalyse untersucht. Die Qualität der Kristalle war nicht ausreichend für eine Strukturdiskussion, aber die Koordination am Eisenion wurde klar ersichtlich (vgl. Abbildung 3.30). Dabei wird deutlich, dass eine verzerrt quadratisch planare Koordination am Eisenion erfolgt und die Verbindung damit in ihrer Struktur derjenigen des blauen Eisensilanolatkomplexes **6** mit Lithiumionen als Gegenionen ähnelt.

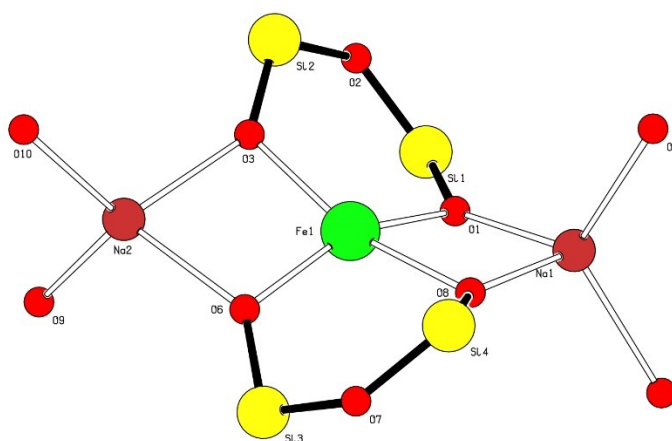


Abbildung 3.30: Struktur des Eisensilanolatkomplexes **8** mit Natriumionen als Gegenionen im Festkörper. Wasserstoffatome und Kohlenstoffatome konnten aufgrund der schlechten Kristallqualität nicht detektiert werden und wurden daher in dieser Darstellung vernachlässigt.

Da ein Vergleich einer Serie von Komplexen mit den Homologen der Alkalimetallgruppe wertvolle Einblicke versprach, wurden ebenfalls Versuche unternommen, den Eisensilanolatkomplex mit Kaliumionen als Gegenionen darzustellen. Wiederum wurde die Synthese analog der Synthese von **6** durchgeführt und der Ligandvorläufer **LH<sub>2</sub>** zunächst mit Kalium*tert*butanolat in THF deprotoniert. Wie im vorangegangenen Versuch wurde die im Vergleich zu Lithium*tert*butanolat erhöhte Reaktivität der verwendeten Base berücksichtigt und die Reaktionsdauer deutlich verkürzt auf 30 Minuten. Nach Zugabe von Eisen(II)chlorid konnte nach wenigen Stunden ein Farbwechsel von farblos zu blau beobachtet werden, welcher als Indiz für die Bildung eines Eisensilanolatkomplexes gesehen werden kann. Die ESI-massenspektrometrische Untersuchung des Reaktionsproduktes zeigt wie **6** ein Signal bei  $m/z$  880.13. Die Art des Gegenions kann auf diese Weise nicht bestimmt werden, da das detektierte Molekülion  $[L_2Fe]^-$  keine Gegenionen enthält und somit

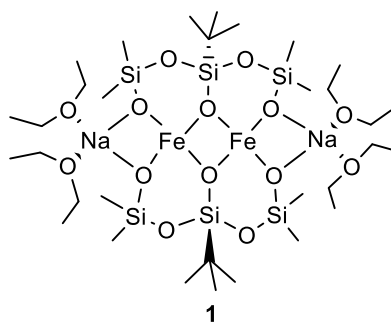


für alle verwendeten Alkalimetalle identisch ist. Es konnten durch Abkühlen, Aufkonzentrieren oder Diffusion keine Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenkristallstrukturanalyse geeignet waren. Einer weiteren Charakterisierung des erhaltenen Produktes waren daher enge Grenzen gesetzt. Vielmehr konnte bei jeglichem Versuch der Kristallisation lediglich die Entfärbung der erhaltenen Lösung sowie die Bildung eines farblosen Niederschlages beobachtet werden, weshalb davon ausgegangen werden muss, dass das zunächst erhaltene blaue Produkt nicht über längere Zeit stabil ist und zur Zersetzung neigt.

Zusammenfassend wurden einige vielversprechende Ergebnisse bezüglich der Synthese von heteronuklearen Eisensilanolatkomplexen erhalten. Da die entstandenen Komplexe jedoch bisher nicht vollständig charakterisiert werden konnten, obliegt es zukünftigen Arbeiten, dies weiter zu verfolgen und die Komplexe dann auf ihre Reaktivität bezüglich molekularem Sauerstoff zu untersuchen.

## 4 Zusammenfassung

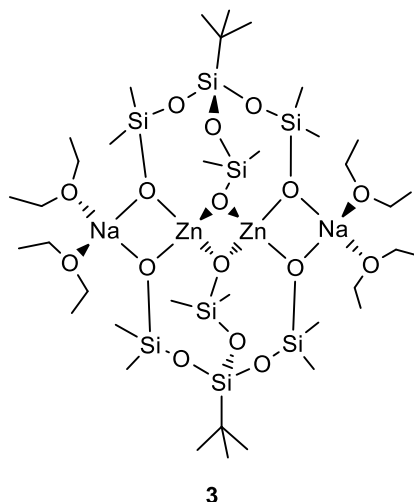
Ziel dieser Arbeit war die Synthese von Eisensilanolatkomplexen, welche als strukturelle oder gegebenenfalls funktionelle Modelle für Struktureinheiten in eisenhaltigen Zeolithen bzw. natürlichen Eisensilikaten betrachtet werden können. Dazu wurde zunächst ausgehend vom Ligandvorläufer  $t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{OH})_3$  ( $\text{L}'\text{H}_3$ ) der Eisensilanolatkomplex **1** synthetisiert, welcher zwei quadratisch planar koordinierte Eisen(II)ionen enthält, die eine *high-spin* Konfiguration aufweisen.



Der Komplex wurde durch Röntgenkristallstrukturanalyse, MÖSSBAUER- und UV/vis-Spektren, SQUID-Messungen sowie Elementaranalyse vollständig charakterisiert. Mit der quadratisch planaren Umgebung der Eisenionen stellt dieser Komplex eine Seltenheit dar. Unter den bislang erst vier bekannten Eisenkomplexen mit der Kombination aus quadratisch planarer Koordination und *high-spin* Konfiguration ist **1** der einzige dinukleare Komplex. Des Weiteren stellt er aufgrund der Silanolatliganden ein sehr gutes strukturelles Modell für das natürlich vorkommende Eisensilikat Gillespit dar und ahmt dieses auch spektroskopisch im MÖSSBAUER-Spektrum gut nach.

Da der Ligandvorläufer  $\text{L}'\text{H}_3$  während der Reaktion mit Natriummethanolat und Eisen(II)triflat durch die Abspaltung einer Silanolatfunktion verändert wird, wurde untersucht, ob diese Abspaltung durch den Kontakt mit der verwendeten Base oder durch die Eisenionen selbst hervorgerufen wird. Dazu wurde  $\text{L}'\text{H}_3$  auch zur Komplexbildung von Zink(II)ionen eingesetzt, was zur Synthese des Zinksilanolatkomplexes **3** führte, in dem der Ligand komplett erhalten bleibt und die

Zinkionen dementsprechend tetraedrisch von den Silanolatfunktionen koordiniert werden.

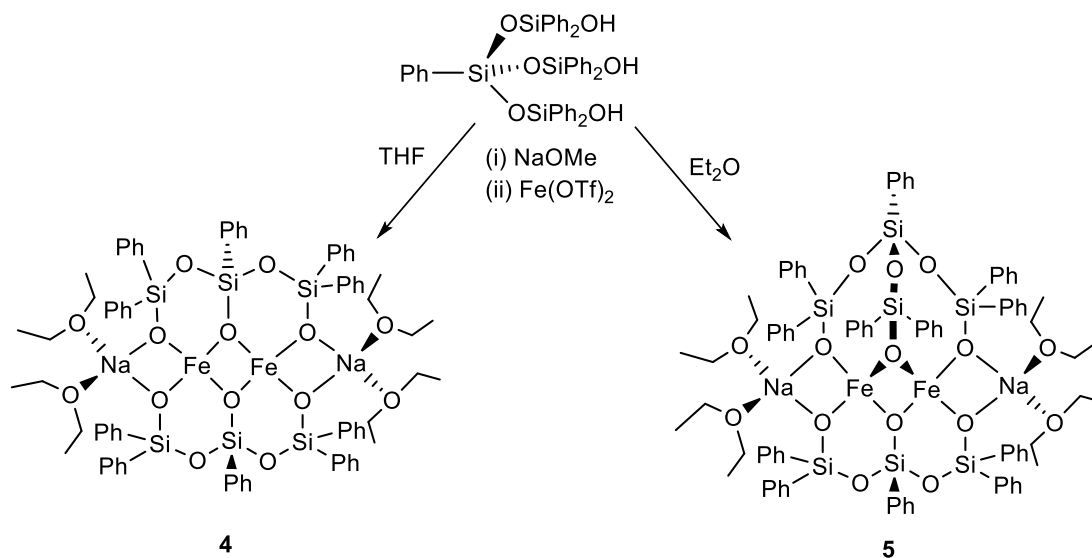


Dieser Komplex konnte mittels Röntgenkristallstrukturanalyse,  $^1\text{H}$ -NMR-Spektroskopie sowie Elementaranalyse vollständig charakterisiert werden. Durch die Synthese von **3** konnte bewiesen werden, dass die Reorganisation des Silanolatliganden durch Eisenionen induziert wird und nicht, wie zuvor vermutet, durch die verwendete Base. Zur Untersuchung des Einflusses peripher koordinierender Alkalimetallionen wurde außerdem ein zu **1** analoger Eisensilanolatkomplex  $[\text{}^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2)_2\text{O}_3]_2\text{Fe}_2\text{K}_2(\text{THF})_2$  (**2**) mit Kaliumionen als Gegenionen dargestellt. Die Koordinationssphäre der Eisenionen in **2** weicht deutlich weiter von der idealen quadratisch planaren Geometrie ab, als der entsprechende Eisen-Natrium-Silanolatkomplex **1**.

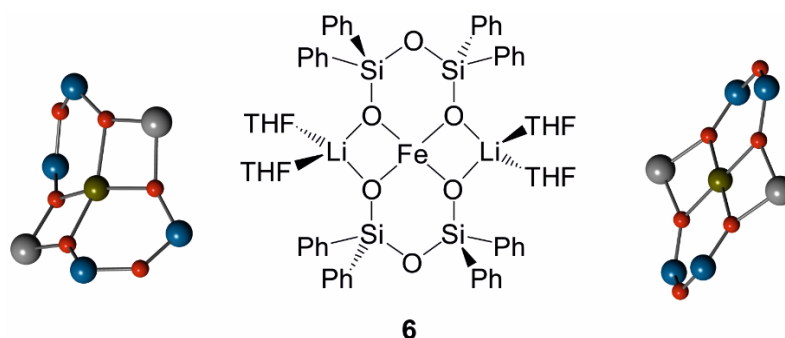
Ferner wurde ein weiterer mehrkerniger Eisensilanolatkomplex **4** ausgehend von einem anderen Ligandvorläufer,  $\text{PhSi}(\text{OSiPh}_2\text{OH})_3$ , dargestellt. Dieser unterscheidet sich von **L'H<sub>3</sub>** in den organischen Resten am Silizium: die Alkyl-Reste in **L'H<sub>3</sub>** sind dort durch sterisch anspruchsvolle Phenylreste ersetzt.

Auch in Komplex **4** ist die Koordinationssphäre der Eisenionen nach der Abspaltung der Silikon-Einheiten verzerrt quadratisch planar, jedoch ist der Diederwinkel wie schon in Komplex **2** deutlich größer als der im Eisen-Natrium-Komplex **1**. Bemerkenswerterweise kann in diesem Falle auch ein Einfluss des Lösungsmittels beobachtet werden: Wird die Reaktion in Diethylether anstelle von THF durchgeführt, so kann ein weiterer Komplex **5** erhalten werden, in dem einer der beiden

koordinierenden Liganden komplett erhalten bleibt, so dass für die beiden Eisenionen eine verzerrt tetraedrische Koordinationssphäre induziert wird.



Die Verwendung des Ligandvorläufers  $(\text{Ph}_2\text{SiOH})_2\text{O}$  (**LH<sub>2</sub>**) führte ebenfalls zu Eisensilanolatkomplexen mit ungewöhnlichen strukturellen und elektronischen Eigenschaften: Der Eisensilanolatkomplex **6** zeichnet sich zum einen dadurch aus, dass, je nach Kristallisationsbedingungen, zwei Allogon-Isomere der Verbindung erhalten werden konnten. Dabei ist in einem der beiden Alloga das Eisenion perfekt quadratisch planar koordiniert, während es im zweiten Allogon verzerrt quadratisch planar koordiniert vorliegt. Sogar ein Interallagon konnte durch die Wahl der Kristallisationsbedingungen erhalten werden.



Die *high-spin* Konfiguration in beiden Isomeren konnte durch Bestimmung der effektiven magnetischen Momente im Festkörper und in Lösung zweifelsfrei nachgewiesen werden. Die Komplexe wurden durch Röntgenkristallstrukturanalyse, MÖSSBAUER-Spektren, ESI-Massenspektrometrie, UV/vis-Spektroskopie sowie Elementaranalyse vollständig charakterisiert. In den MÖSSBAUER-Spektren fällt vor allem die kleine – und für beide Koordinationssphären gleiche – Quadrupol-

aufspaltung der Eisenionen auf; im Rahmen dieser Arbeit konnte in Übereinstimmung mit aktuellen Forschungsergebnissen anderer Arbeitsgruppen bestätigt werden, dass eine solch geringe Aufspaltung für quadratisch planar koordinierte Eisen(II)ionen charakteristisch ist.

Des Weiteren wurden die Eisensilanolatkomplexe **1** und **6** auf ihre Reaktivität gegenüber molekularem Sauerstoff sowie anderen Sauerstoffüberträgern untersucht. Die Komplexe zeigten eine hohe Reaktivität, die auch über UV/vis-Spektroskopie verfolgt werden konnte, jedoch konnten die Produkte nicht identifiziert werden.

Um dabei möglicherweise entstehende Superoxid-Einheiten zur eingehenderen Analyse zu stabilisieren, wurden, inspiriert durch Vorarbeiten, zahlreiche Versuche unternommen, die Lithiumgegenionen durch andere (Alkali-) Metallionen zu ersetzen. Durch den Einsatz von Natrium*tert*butanolat als Base konnte ein zu **6** analoger Eisensilanolatkomplex,  $[\text{LFeNa}(\text{THF})_2]_2$  **8** erhalten werden, welcher nur unvollständig charakterisiert werden konnte und deswegen auch nicht auf seine Reaktivität gegenüber Sauerstoff untersucht wurde. Weitere Versuche zum Austausch der Lithiumionen gegen redoxaktive Metalle schlugen entweder fehl oder die entstandenen Produkte konnten aufgrund von anderen Umständen nicht charakterisiert werden. Untersuchungen zur Reaktivität dieser Silanolatkomplexe bleiben zukünftigen Arbeiten vorbehalten.

Die im Rahmen dieser Arbeit synthetisierten Eisensilanolatkomplexe ahmen sowohl Struktureinheiten natürlicher Eisensilikate als auch solche eisenhaltiger Zeolithe strukturell und spektroskopisch sehr gut nach und eignen sich somit wie erhofft gut als molekulare Modelle für diese Verbindungen. Wie erhofft lieferten die im Rahmen dieser Arbeit gesammelten Daten die Grundlage zur später erfolgten Aufklärung der Struktur der katalytisch aktiven  $\alpha$ -Eisen-Sites eisenhaltiger Zeolithe. In diesem Zusammenhang ist besonders der hohe Grad der Übereinstimmung der MÖSSBAUER- und UV/vis-spektroskopischen Daten mit denen der natürlichen als auch synthetischen Vorbilder hervorzuheben.

## **5 Experimenteller Teil**

### **5.1 Allgemeine Arbeitstechniken**

Alle Arbeiten wurden, soweit nicht anders vermerkt, in einer Schutzgasatmosphäre mittels SCHLENK-Technik durchgeführt. Die verwendeten Glasgeräte wurden in KOH/*i*Propanol- und anschließend in HCl-Bädern gereinigt und über Nacht im Trockenofen bei 80 °C getrocknet. Vor der Benutzung wurden alle Glasgeräte im Hochvakuum ausgeheizt. Reaktionen empfindlicher Edukte sowie Kristallisationsansätze wurden in einer argon- bzw. stickstoffhaltigen Glovebox der Firma MBRAUN durchgeführt. Es wurden die Inertgase Stickstoff mit einer Reinheit von 5.0 sowie Argon mit einer Reinheit von 4.8 verwendet. Die verwendeten Lösungsmittel wurden vor Verwendung in einer Lösungsmittelanlage der Firma MBRAUN über Aluminiumoxidsäulen getrocknet und entgast.

Zur Filtration wurden Edelstahlkanülen genutzt, die mit WHATMAN®-Glasfaserfiltern umwickelt wurden. Der Transfer von Lösungsmitteln und Reaktionslösungen erfolgte ebenfalls über Edelstahlkanülen.

### **5.2 Analytische Methoden**

#### **5.2.1 Elementaranalyse (EA)**

Die Elementaranalysen wurden im mikroanalytischen Labor des Instituts für Chemie der HUMBOLDT-Universität zu Berlin durchgeführt. Der prozentuale Gehalt der Elemente N, C, H und S wurde mit Hilfe eines Elementaranalysators HEKATECH EURO EA 3000 bestimmt. Luft- bzw. wasserempfindliche Proben wurden in zuvor abgewogenen Silberschiffchen in einer Inertgasatmosphäre in der Glovebox abgefüllt. Die angegebenen Werte sind Mittelwerte aus mindestens zwei Bestimmungen.

### 5.2.2 Magnetische Kernresonanzspektroskopie (NMR)

NMR-Spektren wurden in 5 mm Röhrchen in 300 bzw. 400 MHz Geräten der Firma BRUKER aufgenommen. Die Lage der  $^1\text{H}$ -Resonanzsignale ( $\delta$ ) wird relativ zum Signal von Tetramethylsilan ( $\delta=0$ ) angegeben. Kalibriert wurde intern gegen das Restprotonensignal des jeweils verwendeten deuterierten Lösungsmittels und in den  $^{13}\text{C}$ -NMR-Spektren gegen das  $^{13}\text{C}$ -NMR-Signal des jeweiligen Lösungsmittels.<sup>[182]</sup> Die Lage der Signale im  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektrum wird relativ zu Tetramethylsilan ( $\delta=0$ ) angegeben. Die  $^{13}\text{C}$ - und die  $^{29}\text{Si}$ -NMR-Spektren wurden protonenentkoppelt aufgenommen.

Besonders luft- bzw. wasserempfindliche Proben wurden in einer Glovebox in spezielle vorher ausgeheizte NMR-Röhrchen mit YOUNG-Hahn-Verschluss abgefüllt und in diesen vermessen. Die Auswertung der Spektren erfolgte mit Hilfe der Software TOPSPIN 3.2.

### 5.2.3 Massenspektrometrie (ESI-MS)

Massenspektrometrische Untersuchungen wurden an einem Massenspektrometer des Typs AGILENT 6210 ToF mittels Elektrosprayionisation (ESI-MS) durchgeführt. Die Proben mit einer Konzentration von  $10^{-5} \text{ molL}^{-1}$  wurden in einer Glovebox unter Inertgasatmosphäre abgefüllt und in luftdicht verschlossenen Gefäßen präpariert. Die Probe wurde durch ein Septum mit einer Spritze entnommen und in das Gerät eingebracht.

### 5.2.4 Röntgenkristallstrukturanalyse (XRD)

Röntgenbeugungsexperimente an geeigneten Einkristallen wurden unter Stickstoffkühlung mittels Röntgenstrahlbeugung graphitmonochromatisierter  $\text{Mo-K}\alpha$ -Strahlung ( $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ ,  $\text{K}\alpha_1$  und  $\text{K}\alpha_2$  nicht aufgelöst) bei variabler Scanbreite durchgeführt. Die Reflexe der an den Einkristallen gebeugten Röntgenstrahlen wurden mit den Einkristall-Diffraktometern IPDS2T der Firma STOE & CIE bzw. an einem Gerät D8 VENTURE der Firma BRUKER registriert. Die Kristalle wurden in einer Stickstoffatmosphäre mit hochviskosem perfluoriertem Polyether benetzt und, nach

Untersuchung auf Eignung unter einem Mikroskop mit Polarisationsfilter, mit Silikonfett auf einem Glasfaden platziert.

Nach der Messung und Datenreduktion erfolgte die Korrektur von LORENTZ- und Polarisationsseffekten. Die Verfeinerung erfolgte mittels Differenz-FOURIER-Analyse gegen  $F_0^2$  mit SHELXL-97 nach der *fullmatrix-least-squares*-Technik. Die Nicht-Wasserstoffatome wurden anisotrop verfeinert und die Positionen der Wasserstoffatome wurden in idealer Geometrie berechnet. Die graphische Darstellung erfolgte mit dem Programm DIAMOND (Version 3.0).

### 5.2.5 Absorptionsspektroskopie (UV/vis)

UV/vis-spektroskopische Untersuchungen in Lösung wurden mithilfe eines 8453 UV-visible Spectroscopy Systems (AGILENT TECHNOLOGIES), ausgestattet mit Diodenarray-Detektor unter Erfassung eines Wellenlängenbereichs von 190 bis 1100 nm mit einer Auflösung von 1 nm durchgeführt. Ein UNISOKU Kryostat der Serie USP-203-A ersetzte den Küvettenhalter und ermöglichte eine Temperierung im Bereich von +100 und -100 °C. Es wurde zur Kühlung im Bereich von -90 °C bis -10 °C flüssiger Stickstoff verwendet. Die Proben wurden in der Glovebox präpariert und in Langhalsküvetten aus Quarz gefüllt, welche anschließend mit einem Septum verschlossen wurden. Die Küvette wurde in den Probenhalter gebracht und der obere Rand des Kryostaten mit Knetmasse abgedichtet. Vor der Messung wurde die Küvette für mindestens fünf Minuten bei der zu messenden Temperatur im Kryostaten temperiert.

UV/vis-spektroskopische Untersuchungen im Festkörper wurden mithilfe eines VARIAN Cary 100 durchgeführt. Dafür wurde die zu analysierende Probe in einem Achatmörser mit etwa der dreifachen Menge an wasserfreiem KBr in der Glovebox verrieben. Die Vermessung der Probensubstanzen erfolgte anschließend in Form eines KBr-Presslings.

### 5.2.6 MÖSSBAUER-Spektroskopie

Die Messung des MÖSSBAUER-Spektrums von **1** erfolgte durch Dr. S. DEMESKO am Institut für Anorganische Chemie der GEORG-AUGUST-Universität Göttingen im Transmissions-Modus unter alternierender konstanter Beschleunigung mittels einer



$^{57}\text{Co}$ -Quelle in einer Rh-Matrix an einem MÖSSBAUER-Spektrometer der Firma WISSEL. Für Messungen bei tiefer Temperatur war das Spektrometer mit einem Helium-Kryostaten ausgestattet.

Die Messungen der MÖSSBAUER-Spektren der übrigen Verbindungen erfolgten durch M. KECK an der HUMBOLDT-Universität zu Berlin an einem SeeCo MS6 Spektrometer, welches die folgenden Instrumente beinhaltet: Ein JANIS CCS-850 Kryostat mit CTI-Cryogenics *closed cycle* 10K Kühleinheit und einem CTI-Cryogenics 8200 Heliumkompressor. Für die Spektren wurde eine Rivertec MCo7.114 Quelle ( $^{57}\text{Co}$  in Rh-Matrix) mit einer Aktivität von etwa 1 GBq genutzt.

Es wurden jeweils etwa 30 mg der Proben in einen Probenbehälter aus Plastik gefüllt und, wenn nicht anders vermerkt, bei 13 K für 48 Stunden gemessen. Die Isomerieverschiebung ist in  $\text{mms}^{-1}$  relativ zu Eisenmetall als Referenz bei Raumtemperatur angegeben. Auch die Quadrupol-Aufspaltung  $\Delta E_Q$  ist in  $\text{mms}^{-1}$  angegeben.

### 5.2.7 ATR-Infrarotspektroskopie (ATR-IR)

Die ATR-Spektren wurden mit einem FTIR-Spektrometer (BRUKER ALPHA) aufgenommen. Die Probe wurde als Lösung aufgetragen und nach Verdampfen des Lösungsmittels vermessen. Die Wellenzahlen  $\tilde{\nu}$  sind in  $\text{cm}^{-1}$  angegeben und die Intensitäten der Absorptionsbanden wurden wie folgt gekennzeichnet: vs (*very strong*), s (*strong*), m (*medium*) und w (*weak*).

### 5.2.8 Gaschromatographische Analyse (GC/FID, GC/MS)

Gaschromatographische Untersuchungen wurden mittels eines VARIAN 3800 Gaschromatographen, ausgestattet mit Flammenionisations- (FID) und VARIAN 4000 MSDetektoren, durchgeführt. Die Proben wurden mittels eines VARIAN CP-8400 Autosamplers über einen VARIAN 1079 Injektor automatisiert injiziert. Als Kapillarsäulen kamen VARIAN factorFOUR VF-5ms oder VF-WAXms 30m×0.25mm Säulen zum Einsatz.

### 5.2.9 Bestimmung des effektiven magnetischen Moments

#### ***Superconducting Quantum Interference Device (SQUID)***

Temperaturabhängige magnetische Suszeptibilitäten wurden mit einem SQUID Magnetometer (QUANTUM DESIGN MPMS XL-5) in einer Spanne von 295 bis 2 K bei einem magnetischen Feld von 0.5 T an der GEORG-AUGUST-Universität Göttingen von Dr. S. DEMESKO gemessen. Die magnetischen Daten wurden mit dem *julX* Programm simuliert. Temperaturunabhängiger Paramagnetismus (*temperature independent paramagnetism* TIP) wurde nach folgender Gleichung berücksichtigt:  $\chi_{\text{calc}} = \chi + \text{TIP}$  ( $2 \cdot 10^{-3} \text{ cm}^3 \text{ mol}^{-1}$  für konventionelle Suszeptibilitätsmessungen wie auch für VTVH Messungen). Alle Rohdaten der gemessenen magnetischen Momente wurden um den diamagnetischen Beitrag des Probenhalters korrigiert. Die molaren Suszeptibilitäten wurden mit Hilfe von PASCALS Konstanten korrigiert.<sup>[183]</sup>

#### **Bestimmung in Lösung: EVANS Methode**

Das magnetische Moment in Lösung bei Raumtemperatur wurde mit Hilfe der EVANS Methode bestimmt. Die Proben wurden in Benzol- $d_6$  mit 1 % Tetramethylsilan (TMS) gemeinsam mit einer Referenzkapillare, die ebenfalls Benzol- $d_6$  mit 1 % TMS enthielt als internem Standard vermessen. Dabei führen unterschiedliche Suszeptibilitäten der Proben- und Referenzkapillare zu unterschiedlichen chemischen Verschiebungen der TMS Resonanzen, woraus sich folgendermaßen die Massensuszeptibilität  $\chi_g$  (in  $\text{cm}^3/\text{g}$ ) berechnen lässt:<sup>[161,162]</sup>

$$\chi_g = \frac{-3\Delta f}{4\pi f m} + \chi_0 + \frac{\chi_0(d_0 - d_s)}{m} \quad (5.1)$$

Es sind  $\chi_g$  die Massensuszeptibilität des Analyten,  $\Delta f$  die Differenz der chemischen Verschiebungen der TMS Signale in Hz,  $f$  die Protonen-Resonanzfrequenz des Spektrometers in Hz,  $m$  die Masse des Analyten pro  $\text{cm}^3$  in g,  $\chi_0$  die Massensuszeptibilität des Lösungsmittels in  $\text{cm}^3 \text{ g}^{-1}$ ,  $d_0$  die Dichte des Lösungsmittels in  $\text{g cm}^{-3}$  und  $d_s$  die Dichte der Lösung in  $\text{g cm}^{-3}$ . Da die Messungen in verdünnter Lösung ( $\leq 10 \text{ mM}$ ) durchgeführt werden, ist die Menge der durch die Analytmoleküle verdrängten Lösungsmittelmoleküle so klein, dass sich die diamagnetischen Korrekturen für reines Lösungsmittel und Probenlösung gleichen und

näherungsweise  $d_s = d_0 + m$  angenommen werden kann. Somit vereinfacht sich obige Gleichung zu:<sup>[184]</sup>

$$\chi_g = \frac{-3\Delta f}{4\pi f m} \quad (5.2)$$

Der paramagnetische Anteil der molaren Suszeptibilität  $\chi_M$  ergibt sich aus der Massensuszeptibilität durch Multiplikation mit der molaren Masse  $M$  des Analyten:

$$\chi_M^{para} = \chi_g M \quad (5.3)$$

Da sich die molare Suszeptibilität aus einem diamagnetischen und einem paramagnetischen Teil additiv zusammensetzt, muss auch der diamagnetische Anteil noch berücksichtigt werden:

$$\chi_M = \chi_M^{para} + \chi_M^{dia} \quad (5.4)$$

Die Korrektur um den diamagnetischen Anteil erfolgte mit Hilfe von PASCALS Konstanten.<sup>[183]</sup> Das effektive magnetische Moment  $\mu_{eff}$  wird dann durch folgende Formel berechnet:

$$\mu_{eff} = 2.828 \sqrt{\chi_M T} \quad (5.5)$$

mit  $T$  als Temperatur in K.

Die erhaltenen Werte können anschließend mit den erwarteten Werten verglichen werden, die für mehrkernige Komplexe ohne Wechselwirkung zwischen den einzelnen Metallzentren wie folgt berechnet werden:<sup>[185]</sup>

$$\mu_{eff} = g \sqrt{S_1(S_1 + 1) + S_2(S_2 + 1) + \dots + S_n(S_n + 1)} \mu_B \quad (5.6)$$

wobei  $S$  der erwartete Spin und  $n$  die Anzahl der Metallzentren sind.

### Bestimmung im Festkörper: Magnetwaage

Das magnetische Moment von Feststoffen bei Raumtemperatur wurde mit Hilfe der Magnetwaage Magway MSB Mk1 der Firma ALFA bestimmt. Dafür wurde zunächst ein Messwert für das ungefüllte Röhrchen bestimmt und anschließend die zu untersuchende Substanz in einer Glovebox mit Hilfe eines Mörsers fein gepulvert und in das Probenröhrchen überführt und verdichtet. Das Röhrchen wurde mit PARAFILM

verschlossen und die Messung durchgeführt. Die Massenssuszeptibilität ergibt sich aus folgender Gleichung:

$$\chi_g = C \frac{l(R - R_0)}{m10^9} \quad (5.7)$$

Dabei ist C die zuvor bestimmte Kalibrierungskonstante ( $C = 1.13$ ), l die Füllhöhe der Probe in cm, m die Masse der Probe in g, R der Messwert des gefüllten Röhrchens sowie  $R_0$  der Messwert des leeren Röhrchens. Unter Verwendung der Gleichungen (5.3)-(5.5) lässt sich dann analog zur EVANS-Methode das magnetische Moment berechnen.

**Tabelle 5.1:** Effektive magnetische Momente der aufgeführten Komplexe bestimmt durch die EVANS-Methode in Lösung oder mittels Magnetwaage im Festkörper.

| Verbindung | S | $\mu_{\text{eff}}$ (in Benzol- $d_6$ ) | $\mu_{\text{eff}}$ (im Festkörper) | $\mu_{\text{eff}}$ (ber.) |
|------------|---|--|------------------------------------|---------------------------|
| 6 (blau)   | 2 | 4.89                                   | 5.24                               | 4.89                      |
| 6 (pink)   | 2 | -                                      | 5.17                               | 4.89                      |

### 5.2.10 Theoretische Untersuchungen

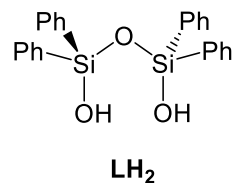
Die Dichtefunktionaltheoretischen Rechnungen (DFT) wurden von Dr. C. HERWIG am Institut für Chemie der HUMBOLDT-Universität zu Berlin mit dem Programmpaket Gaussian 09 durchgeführt.<sup>[186]</sup> Als Ausgangspunkte für die Geometrieoptimierungen dienten die über Röntgenstrahlbeugungsexperimente an Einkristallen bestimmten Molekülstrukturen der Verbindung 6.

Verwendet wurde dabei das B3LYP-Funktional<sup>[187–189]</sup> gemeinsam mit dem Def2-SVP-Basissatz für H-Atome sowie dem Def2-TZVP-Basissatz für die restlichen Atome.<sup>[190]</sup> Die Basissätze stammen aus der EMSL Basissatz-Austausch Datenbank.<sup>[191,192]</sup>

### 5.2.11 Verwendete Reagenzien und Ausgangsverbindungen

Die für die Synthese verwendeten Chemikalien wurden entweder käuflich erworben oder stammten aus den Beständen des Instituts für Chemie der HUMBOLDT-Universität zu Berlin.

### 5.3 Modifizierte Synthese des literaturbekannten Ligandvorläufers $\text{LH}_2$ <sup>[153]</sup>

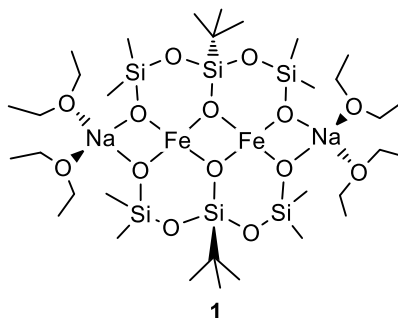


Es werden 10 g (0.022 mol) des Dichlorotetraphenyldisiloxans in 80 mL Diethylether gelöst und langsam in eine stark gerührte, 0 °C kalte Mischung aus Diethylether (100 mL), Wasser (0.80 mL, 0.044 mol, 2 Äq.), Triethylamin (6.14 mL, 0.044 mol, 2 Äq.) und Aceton (30 mL) getropft. Die Lösung wird für 30 min weiter gerührt und anschließend vom Hydrochlorid filtriert. Es werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und der gelbe Feststoff zweimal mit jeweils 50 mL Hexan gewaschen. Die Ausbeute beträgt 70 %.

$^1\text{H}$ -NMR (400.13 MHz,  $\text{DMSO-d}_6$ ):  $\delta$  in ppm = 6.82 (br s, 2H, SiOH), 7.76 (t, 8H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 7.83 (t, 4H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ), 8.14 (d, 8H,  $\text{CH}_{\text{ar}}$ ).

## 5.4 Synthesen

### 5.4.1 Synthese von $[(^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_2\text{O})_2\text{Fe}_2][\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ , **1**



Zu einer Lösung von 800 mg (2.23 mmol) **L'H<sub>3</sub>** in 30 mL THF werden unter Rühren 373 mg (6.91 mmol, 3.1 Äq) Natriummethanolat gegeben und die Reaktionslösung wird 90 min bei Raumtemperatur in der Glovebox gerührt. Zugabe von 868 mg (2.45 mmol, 1.1 Äq) Eisen(II)triflat führt zu einer Verfärbung der farblosen Reaktionslösung zu tiefblau. Die Reaktionslösung wird wiederum für 4 Stunden bei Raumtemperatur in der Glovebox gerührt. Entfernen aller flüchtigen Bestandteile und anschließende Extraktion mit Diethylether liefert einen blauen Feststoff. Durch Lagern einer konzentrierten Diethyletherlösung des blauen Feststoffes bei  $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$  konnten 292 mg (0.41 mmol, 36%) für die Röntgenstrukturanalyse geeigneter blauer Kristalle erhalten werden.

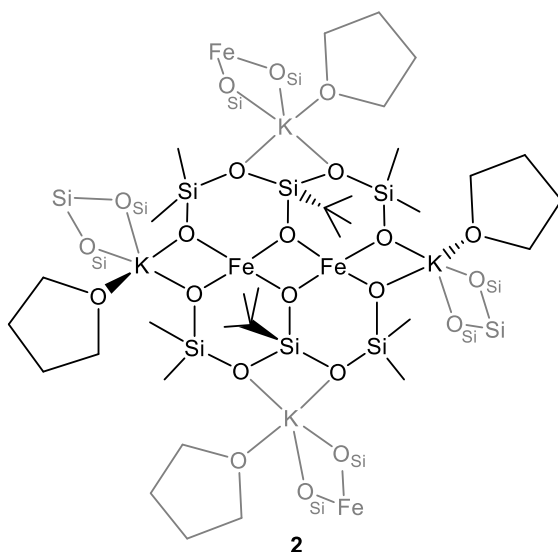
Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{Si}_6\text{Na}_2$  ( $719.989\text{ g mol}^{-1}$ ): C 26.67, H 5.88; gefunden: C 26.48, H 6.11;

IR (KBr):  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1}$  = 2957 (s), 2933 (s), 2897 (m), 2858 (m), 1474 (m), 1463 (s), 1409 (s), 1390 (s), 1361 (s), 1256 (s), 975 (vs), 839 (s), 824 (s), 783 (s), 689 (w), 640 (m), 445 (m), 438 (m), 400 (m);

UV/Vis ( $5\text{ mmol L}^{-1}$  in Diethylether): 624 nm ( $93\text{ L mol}^{-1}\text{cm}^{-1}$ )

MÖSSBAUER:  $\delta = 0.91\text{ mms}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.37\text{ mms}^{-1}$

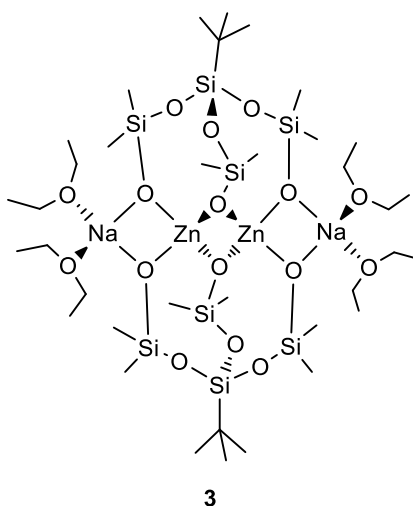
Diederwinkel:  $20.2^{\circ}$

5.4.2 Synthese von  $[(^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_2\text{O})_2\text{Fe}_2][\text{K}(\text{THF})]_2$ , **2**

Es werden 50 mg (1.4 mmol) **L'H<sub>3</sub>** in THF gelöst und unter Rühren 18 mg (4.6 mmol, 3.3 Äq.) Kaliumhydrid zugegeben und eine Stunde lang weiter bei Raumtemperatur gerührt. Zur Reaktionslösung werden 54 mg (1.5 mmol, 1.1 Äq.) Eisen(II)triflat gegeben und weitere 24 Stunden gerührt, wobei die Lösung sich allmählich blau verfärbt. Alle flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt. Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Lösung des Produktes in THF können Einkristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{16}\text{H}_{42}\text{Fe}_2\text{O}_{10}\text{Si}_6\text{K}_2$  (752.898  $\text{g mol}^{-1}$ ): C 25.52, H 5.62; gefunden: C 24.87, H 5.09;

Diederwinkel: 34.0°

5.4.3 Synthese von  $[L'ZnNa(Et_2O)_2]_2$ , 3

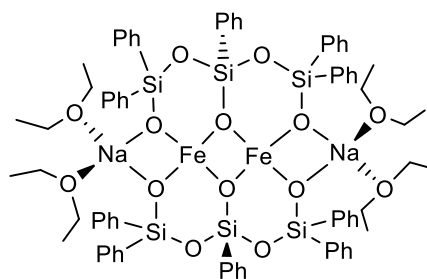
Es werden 140 mg (2.59 mmol, 3.1 Äq.) Natriummethanolat zu einer gerührten Lösung von 300 mg (0.84 mmol)  $L'H_3$  in THF gegeben und 90 min bei Raumtemperatur gerührt, bis sich die Suspension aufgelöst hat. Es werden 334 mg (0.92 mmol, 1.1 Äq.) Zink(II)triflat hinzugegeben und wiederum zwei Stunden lang gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile wird ein farbloser Feststoff erhalten, welcher durch zweimalige Extraktion mit Diethylether gereinigt wird. Durch langsames Abdampfen einer konzentrierten Diethyletherlösung können 45 mg (0.51 mmol, 21%) für die Röntgenstrukturanalyse geeignete farblose Kristalle erhalten werden.

Elementaranalyse berechnet (%) für  $C_{20}H_{54}Zn_2O_{12}Si_8Na_2$  ( $884.079 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 27.05 H 6.13; gefunden: 27.07, H 6.14;

$^1\text{H-NMR}$  (400.13 MHz,  $C_6D_6$ ):  $\delta$  in ppm = 3.22 (q,  $(CH_3CH_2)_2O$ ), 1.28 (br s, 9H,  $C(CH_3)_3$ ), 1.09 (t,  $(CH_3CH_2)_2O$ ), 0.44 (br s, 18H,  $CH_3$ ).

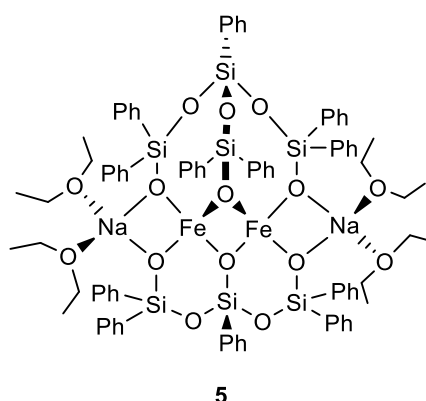
ESI-MS: berechnet:  $m/z = 843.043 [M^-]$ ; gefunden:  $m/z = 843.041$



**5.4.4 Synthese von  $[(\text{PhSi}(\text{OSiPh}_2\text{O})_2\text{O})_2\text{Fe}_2][\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2]_2$ , 4****4**

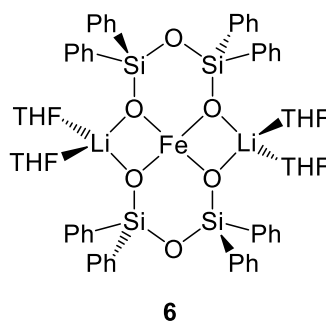
Es werden 50 mg (0.07 mmol) des Ligandvorläufers  $\text{PhSi}(\text{OSiPh}_2\text{OH})_3$  in THF gelöst, 11.1 mg (0.2 mmol, 3.1 Äq.) Natriummethanolat hinzugegeben und die Reaktionsmischung für eine Stunde bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden 26 mg (0.07 mmol, 1.1 Äq.) Eisen(II)triflat hinzugegeben und die Reaktionslösung wiederum für zwei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach Entfernen aller flüchtigen Bestandteile im Vakuum wird ein hellblauer Feststoff erhalten. Dieser wird zweimal mit Diethylether extrahiert. Durch Abdampfen einer konzentrierten Diethyletherlösung des Produktes können blaue Einkristalle erhalten werden, welche für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Diederwinkel:  $33.6^\circ$

5.4.5 Synthese von  $[(\text{PhSi}(\text{OSiPh}_2\text{O})_2\text{O})\text{Fe}(\text{Na}(\text{Et}_2\text{O})_2)]_2(\text{OSiPh}_2\text{O})_2$ , 5

Zu einer Suspension von 100 mg (0.13 mmol) des Ligandvorläufers in Diethylether werden 22.3 mg (0.4 mmol, 3.1 Äq.) Natriummethanolat hinzugegeben und bei Raumtemperatur für eine Stunde gerührt. Anschließend werden 52 mg (1.5 mmol, 1.1 Äq.) Eisen(II)triflat hinzugegeben und wiederum bei Raumtemperatur gerührt. Nach 2.5 Stunden wird vom farblosen Feststoff filtriert, alle flüchtigen Bestandteile unter vermindertem Druck entfernt und ein blauer Feststoff erhalten. Dieser wird nochmals mit wenig Diethylether extrahiert. Durch Abdampfen einer konzentrierten Lösung des Produktes in Diethylether können Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Diederwinkel: 56.3° bzw. 46.4°

5.4.6 Synthese von  $\text{Fe}[\text{LLi}(\text{THF})_2]_2$ , 6

Es werden 250 mg (0.60 mmol)  $\text{LH}_2$  in THF gelöst, 97 mg (0.12 mmol, 2 Äq.) Lithium*tert*butanolat werden hinzugegeben und drei Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Zu der Reaktionslösung werden 38 mg (0.30 mmol, 0.5 Äq.) Eisen(II)chlorid gegeben, wobei die Reaktionslösung sich von farblos zu blau verfärbt und weitere 12 Stunden gerührt. Die flüchtigen Bestandteile werden im Vakuum entfernt und anschließend wird das blaue Reaktionsprodukt mit Diethylether extrahiert. Durch Diffusion von Hexan in eine konzentrierte THF-Lösung des Produktes werden blaue Kristalle erhalten, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Die Ausbeute beträgt 230 mg (64%).

Werden die Kristalle länger gelagert, so entstehen daraus andersgeartete Kristalle mit pinker Farbe, welche wiederum für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind.

Mössbauer:  $\delta = 0.87 \text{ mms}^{-1}$ ,  $\Delta E_Q = 0.53 \text{ mms}^{-1}$

ESI-MS: berechnet  $m/z = 880.1298 [\text{L}_2\text{Fe}]^-$ ; gefunden:  $m/z = 880.1253$

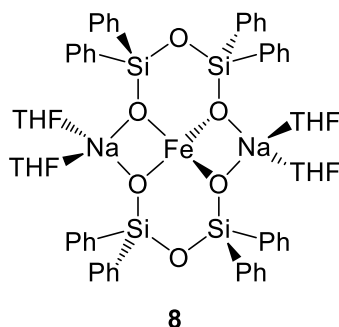
Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{FeO}_{10}\text{Si}_4\text{Li}_2$  ( $1183.319 \text{ g mol}^{-1}$ ): C 64.96, H 6.13; gefunden: C 64.78, H 5.79

UV/Vis ( $0.5 \text{ mmol L}^{-1}$  in Diethylether): 657 nm ( $81 \text{ L mol}^{-1} \text{ cm}^{-1}$ ).

UV/vis als KBr-Pressling: blau: 650 nm, pink: 520 nm, 650 nm

Diederwinkel (blau):  $37.5^\circ$ , pink:  $0^\circ$

AT-IR:  $\tilde{\nu}$  in  $\text{cm}^{-1} = 3065 \text{ (w)}, 2979 \text{ (w)}, 2873 \text{ (w)}, 1426 \text{ (m)}, 1388 \text{ (w)}, 1116 \text{ (m)}, 965 \text{ (s)}, 740 \text{ (w)}, 700 \text{ (s)}, 528 \text{ (s)}, 438 \text{ (m)}, 432 \text{ (w)}.$

5.4.7 Synthese von  $\text{Fe}[\text{LNa}(\text{THF})_2]_2$ , **8**

Es werden 150 mg (0.36 mmol) des Ligandvorläufers **LH<sub>2</sub>** in etwa 30 mL THF gelöst und mit 70 mg (0.73 mmol, 2 Äq.) Natrium*tert*butanolat unter Rühren zur Reaktion gebracht. Nach einer Stunde werden 23 mg (0.18 mmol, 0.5 Äq.) Eisen(II)chlorid hinzugegeben und wiederum 4 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Anschließend werden alle flüchtigen Bestandteile im Vakuum entfernt und das blaue Reaktionsprodukt mit Diethylether extrahiert. Durch Diffusion von Hexan in eine konzentrierte THF-Lösung des erhaltenen Produktes können blaue Kristalle erhalten werden, die für die Röntgenstrukturanalyse geeignet sind. Ausbeute: 40 mg (20%)

ESI-MS: berechnet:  $m/z = 880.1298$  [ $\text{L}_2\text{Fe}$ ]<sup>-</sup>; gemessen:  $m/z = 880.1300$ .

Elementaranalyse berechnet (%) für  $\text{C}_{64}\text{H}_{72}\text{FeO}_{10}\text{Si}_4\text{Na}_2 \cdot 0.5\text{NaCl}$  ( $\text{g mol}^{-1}$ ): C 61.76, H 5.83; gefunden: C 61.59, H 5.61.

## 6 Anhang

### 6.1 Kristallographische Daten und Messparameter

#### **[<sup>t</sup>BuSi(OSiMe<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O]<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>][Na(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 1**

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Empirische Formel                   | C <sub>32</sub> H <sub>82</sub> Fe <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>14</sub> Si <sub>6</sub> |
| Molekulare Masse (g/Mol)            | 1017.20   |
| Kristall Form, Farbe                | blockförmig, blau   |
| Kristall dim. (mm)                  | 0.25 x 0.35 x 0.40  |
| Kristallsystem                      | monoklin  |
| Raumgruppe                          | P2 <sub>1</sub> /n  |
| a[Å]                                | 12.7579(6)  |
| b [Å]                               | 13.9536(4)  |
| c[Å]                                | 15.6871(7)  |
| α[°]                                | 90  |
| β[°]                                | 94.886(4)   |
| γ[°]                                | 90  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                 | 2782.4(2)   |
| Z                                   | 2   |
| D [gcm <sup>-3</sup> ]              | 1.214   |
| F(000)                              | 1088  |
| μ(Mo-Kα) [cm <sup>-1</sup> ]        | 0.715   |
| θ <sub>range</sub>                  | 2.15 – 29.32  |
| registrierte Reflexe                | 43637   |
| unabhängige Reflexe                 | 7498  |
| R <sub>int</sub>                    | 0.1325  |
| Parameters refined                  | 264   |
| R <sub>1</sub>                      | 0.0600  |
| wR <sub>2</sub>                     | 0.1218  |
| GooF                                | 1.035   |
| Diff. peak/hole [eÅ <sup>-3</sup> ] | -0.48/0.44  |
| CCDC Nummer                         | 910101  |

**$[(^t\text{BuSi}(\text{OSiMe}_2\text{O})_2\text{O})_2\text{Fe}_2][\text{K}(\text{THF})]_2$ , 2**

|  |   |
|--|---|
| Empirische Formel                            | $\text{C}_{24}\text{H}_{58}\text{Fe}_2\text{K}_2\text{O}_{12}\text{Si}_6$ |
| Molekulare Masse (g/Mol)                     | 1453.88   |
| Kristall Form, Farbe                         | Plättchen, blau   |
| Kristall dim. (mm)                           | 0.40 x 0.30 x 0.25  |
| Kristallsystem                               | trigonal  |
| Raumgruppe                                   | $R\bar{3}$  |
| a[Å]   | 23.7895(11)   |
| b [Å]  | 23.7895(11)   |
| c[Å]   | 22.2178(10)   |
| $\alpha$ [°]                                 | 90  |
| $\beta$ [°]                                  | 90  |
| $\gamma$ [°]                                 | 120   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                          | 10889.4(9)  |
| Z  | 12  |
| D [gcm <sup>-3</sup> ]                       | 1.330   |
| F(000)                                       | 4608  |
| $\mu(\text{Mo-K}\alpha)$ [cm <sup>-1</sup> ] | 0.969   |
| $\theta_{\text{range}}$                      | 2.08 – 29.56  |
| registrierte Reflexe                         | 26533   |
| unabhängige Reflexe                          | 6518  |
| $R_{\text{int}}$                             | 0.0739  |
| Parameters refined                           | 197   |
| $R_1$  | 0.0623  |
| $wR_2$                                       | 0.1391  |
| Goof   | 1.042   |
| Diff. peak/hole [eÅ <sup>-3</sup> ]          | -1.80/0.43  |

**[L'ZnNa(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 3**

|  |   |
|--|---|
| Empirische Formel                          | C <sub>36</sub> H <sub>94</sub> Zn <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>16</sub> Si <sub>8</sub> |
| Molekulare Masse (g/Mol)                   | 1184.56   |
| Kristall Form, Farbe                       | Plättchen, farblos  |
| Kristall dim. (mm)                         | 0.12 x 0.36 x 0.48  |
| Kristallsystem                             | triklin   |
| Raumgruppe                                 | P $\bar{1}$   |
| a[Å]                                       | 9.8139(4)   |
| b [Å]                                      | 13.3191(6)  |
| c[Å]                                       | 13.5061(6)  |
| $\alpha$ [°]                               | 88.869(3)   |
| $\beta$ [°]                                | 72.219(3)   |
| $\gamma$ [°]                               | 70.908(3)   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 1582.30(12)   |
| Z  | 1   |
| D [gcm <sup>-3</sup> ]                     | 1.243   |
| F(000)                                     | 632   |
| $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [cm <sup>-1</sup> ] | 0.975   |
| $\theta_{\text{range}}$                    | 4.63 – 29.50  |
| registrierte Reflexe                       | 32948   |
| unabhängige Reflexe                        | 6178  |
| R <sub>int</sub>                           | 0.0508  |
| Parameters refined                         | 350   |
| R <sub>1</sub>                             | 0.0267  |
| wR <sub>2</sub>                            | 0.0649  |
| GooF                                       | 1.035   |
| Diff. peak/hole [eÅ <sup>-3</sup> ]        | -0.42/0.52  |
| CCDC Nummer                                | 910102  |

**[(PhSi(OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>Fe<sub>2</sub>][Na(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 4**

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Empirische Formel                   | C <sub>76</sub> H <sub>90</sub> Fe <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>14</sub> Si <sub>6</sub> |
| Molekulare Masse (g/Mol)            | 1553.70   |
| Kristall Form, Farbe                | blockförmig, hellblau   |
| Kristall dim. (mm)                  | 0.42 x 0.36 x 0.24  |
| Kristallsystem                      | monoklin  |
| Raumgruppe                          | P2 <sub>1</sub> /c  |
| a[Å]                                | 11.2443(8)  |
| b[Å]                                | 23.4191(10)   |
| c[Å]                                | 17.3974(12)   |
| α[°]                                | 90  |
| β[°]                                | 121.994(4)  |
| γ[°]                                | 90  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                 | 3885.4(4)   |
| Z                                   | 2   |
| D [gcm <sup>-3</sup> ]              | 1.328   |
| F(000)                              | 1632  |
| μ(Mo-Kα) [cm <sup>-1</sup> ]        | 0.538   |
| θ <sub>range</sub>                  | 4.72 – 29.32  |
| registrierte Reflexe                | 63731   |
| unabhängige Reflexe                 | 10434   |
| R <sub>int</sub>                    | 0.1043  |
| Parameters refined                  | 455   |
| R <sub>1</sub>                      | 0.0409  |
| wR <sub>2</sub>                     | 0.0558  |
| Goof                                | 1   |
| Diff. peak/hole [eÅ <sup>-3</sup> ] | -0.40/0.56  |



**[(PhSi(OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>O)Fe(Na(Et<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>)]<sub>2</sub>(OSiPh<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>, 5**

|                                     |  |
|-------------------------------------|--|
| Empirische Formel                   | C <sub>88</sub> H <sub>100</sub> Fe <sub>2</sub> Na <sub>2</sub> O <sub>15</sub> Si <sub>7</sub> |
| Molekulare Masse (g/Mol)            | 1826.11  |
| Kristall Form, Farbe                | blockförmig, blau  |
| Kristall dim. (mm)                  | 0.39 x 0.32 x 0.24   |
| Kristallsystem                      | monoklin   |
| Raumgruppe                          | P21/c  |
| a[Å]                                | 22.7717(6)   |
| b [Å]                               | 18.6379(6)   |
| c[Å]                                | 23.2753(6)   |
| α[°]                                | 90   |
| β[°]                                | 108.507(2)   |
| γ[°]                                | 90   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                 | 9367.6(5)  |
| Z                                   | 4  |
| D [gcm <sup>-3</sup> ]              | 1.295  |
| F(000)                              | 3848   |
| μ(Mo-Kα) [cm <sup>-1</sup> ]        | 0.471  |
| θ <sub>range</sub>                  | 4.58 – 26.65   |
| registrierte Reflexe                | 53549  |
| unabhängige Reflexe                 | 16490  |
| R <sub>int</sub>                    | 0.1061   |
| Parameters refined                  | 1065   |
| R <sub>1</sub>                      | 0.0663   |
| wR <sub>2</sub>                     | 0.1391   |
| GooF                                | 1.271  |
| Diff. peak/hole [eÅ <sup>-3</sup> ] | -0.61/1.01   |

**Fe[LLi(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 6 (blaue Kristalle)**

|                                     |   |
|-------------------------------------|---|
| Empirische Formel                   | C <sub>64</sub> H <sub>72</sub> FeLi <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Si <sub>4</sub> |
| Molekulare Masse (g/Mol)            | 1183.30   |
| Kristall Form, Farbe                | blockförmig, hellblau   |
| Kristall dim. (mm)                  | 0.46 x 0.28 x 0.24  |
| Kristallsystem                      | monoklin  |
| Raumgruppe                          | C2/c  |
| a[Å]                                | 23.0163(7)  |
| b[Å]                                | 14.0910(3)  |
| c[Å]                                | 20.0026(6)  |
| α[°]                                | 90  |
| β[°]                                | 105.909(2)  |
| γ[°]                                | 90  |
| V [Å <sup>3</sup> ]                 | 6238.8(3)   |
| Z                                   | 4   |
| D [gcm <sup>-3</sup> ]              | 1.260   |
| F(000)                              | 2496  |
| μ(Mo-Kα) [cm <sup>-1</sup> ]        | 0.374   |
| θ <sub>range</sub>                  | 3.32 – 29.19  |
| registrierte Reflexe                | 39208   |
| unabhängige Reflexe                 | 15812   |
| R <sub>int</sub>                    | 0.0601  |
| Parameters refined                  | 738   |
| R <sub>1</sub>                      | 0.0454  |
| ω <sub>R2</sub>                     | 0.0870  |
| GooF                                | 0.934   |
| Diff. peak/hole [eÅ <sup>-3</sup> ] | -0.29/0.56  |
| CCDC Nummer                         | 1542038   |

**Fe[LLi(THF)<sub>2</sub>]<sub>2</sub>, 6 (pinke Kristalle)**

|  |   |
|--|---|
| Empirische Formel                          | C <sub>64</sub> H <sub>72</sub> FeLi <sub>2</sub> O <sub>10</sub> Si <sub>4</sub> |
| Molekulare Masse (g/Mol)                   | 1183.30   |
| Kristall Form, Farbe                       | Stäbchen, pink  |
| Kristall dim. (mm)                         | 0.42 x 0.24 x 0.18  |
| Kristallsystem                             | triklin   |
| Raumgruppe                                 | P $\bar{1}$   |
| a[Å]                                       | 12.7108(4)  |
| b [Å]                                      | 12.8539(4)  |
| c[Å]                                       | 21.7124(7)  |
| $\alpha$ [°]                               | 82.518(2)   |
| $\beta$ [°]                                | 80.847(2)   |
| $\gamma$ [°]                               | 62.5150(10)   |
| V [Å <sup>3</sup> ]                        | 3100.44(17)   |
| Z  | 2   |
| D [gcm <sup>-3</sup> ]                     | 1.268   |
| F(000)                                     | 1248  |
| $\mu$ (Mo-K $\alpha$ ) [cm <sup>-1</sup> ] | 0.377   |
| $\theta_{\text{range}}$                    | 2.26 – 34.17  |
| registrierte Reflexe                       | 110784  |
| unabhängige Reflexe                        | 19392   |
| R <sub>int</sub>                           | 0.0484  |
| Parameters refined                         | 733   |
| R <sub>1</sub>                             | 0.0447  |
| $\omega_{R2}$                              | 0.1075  |
| GooF                                       | 0.996   |
| Diff. peak/hole [eÅ <sup>-3</sup> ]        | -0.52/1.11  |
| CCDC Nummer                                | 1542039   |

## 6.2 Abkürzungsverzeichnis

|                     |  |
|---------------------|--|
| acac                | Acetylacetonato-   |
| Äq.                 | Äquivalente  |
| ber.                | berechnet  |
| br                  | breit  |
| GBq                 | Giga BECQUEREL   |
| bzw.                | beziehungsweise  |
| $\Delta E_Q$        | Quadrupolaufspaltung (MÖSSBAUER)                               |
| $\delta$            | Isomerieverschiebung (MÖSSBAUER), chemische Verschiebung (NMR) |
| DFT                 | Dichtefunktionaltheorie  |
| d.h.                | das heißt  |
| DME                 | 1,2-Dimethoxyethan   |
| Et                  | Ethyl-   |
| Et <sub>2</sub> O   | Diethylether   |
| ESI-MS              | Elektrosprayionisation Massenspektrometrie                     |
| exc.                | excess (Überschuss)  |
| <i>et al.</i>       | <i>et alii</i> (und andere)                                    |
| GC                  | Gaschromatographie   |
| gef.                | gefunden   |
| ggf.                | gegebenenfalls   |
| <i>i</i>            | <i>iso</i> -   |
| IR                  | infrarot   |
| L                   | Liter  |
| $\mu_B$             | BOHRsches Magneton   |
| $\mu_{\text{eff}}$  | effektives magnetisches Moment                                 |
| $\mu_{\text{s.o.}}$ | <i>spin-only</i> -Wert des magnetischen Moments                |
| m                   | milli- (Vorsilbe)  |
| Me                  | Methyl-  |
| Mes                 | Mesitylen-   |
| m/z                 | Masse zu Ladungsverhältnis (Massenspektrometrie)               |
| NMR                 | <i>nuclear magnetic resonance</i> , Kernspinresonanz           |
| OTf                 | Trifluormethansulfonyl-  |
| Ph                  | Phenyl-  |

|          |  |
|----------|--|
| ppm      | <i>parts per million</i> , Millionstel (NMR)       |
| q        | Quartett (NMR)                                     |
| s        | Singulett (NMR)                                    |
| SBU      | <i>Secondary Building Unit</i> (Zeolithe)          |
| SQUID    | <i>superconducting quantum interference device</i> |
| <i>t</i> | <i>tertiär-</i> / Triplett (NMR)                   |
| THF      | Tetrahydrofuran                                    |
| tmeda    | Tetramethylethyldiamin                             |
| TMS      | Tetramethylsilan                                   |
| TON      | <i>turnover frequency</i>                          |
| UV       | Ultraviolett                                       |
| vgl.     | vergleiche   |
| vis      | sichtbarer Teil des Lichts                         |
| z.B.     | zum Beispiel                                       |



## 6.3 Veröffentlichungen und wissenschaftliche Beiträge

### 6.3.1 Publikationen

- „A Dinuclear Molecular Iron(II) Silicate with Two High-Spin Square-Planar  $\text{FeO}_4$  Units“, D. Pinkert, S. Demeshko, F. Schax, B. Braun, F. Meyer, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, 52, 5155–5158.
- „Iron Silicates, Iron-Modulated Zeolite Catalysts, and Molecular Models Thereof“, D. Pinkert, C. Limberg, *Chem. Eur. J.* **2014**, 20, 9166–9175.
- „A High-Spin Square Planar Iron(II)-Siloxide and its Tetrahedral Allogon – Structural and Spectroscopic Models of Fe-Zeolite Sites“, D. Pinkert, M. Keck, S. Ghassemi Tabrizi, C. Herwig, B. Braun-Cula, M. Kaupp and C. Limberg, *Chem. Comm.*, **2017**, 53, 8081–8084.

### 6.3.2 Vorträge

- „Molekulare Eisen(II)-Silicate mit quadratisch-planaren High-Spin- $\text{FeO}_4$ -Einheiten“, 12. Koordinationschemie-Treffen, **2016**, Kiel
- „Molecular Iron(II)-Siloxides with Square-Planar  $\text{FeO}_4$  -Units as Molecular Variants of Natural and Synthetic Iron-Silicates“, 6. EuCheMS, **2016**, Sevilla (Spanien), Postertalk

### 6.3.3 Posterpräsentationen

- „A Dinuclear, Molecular Iron(II) Silicate with two High-Spin, Square Planar  $\text{FeO}_4$  Units“, 15. JCF Frühjahrssymposium, **2013**, Berlin
- „A Dinuclear, Molecular Iron(II) Silicate with two High-Spin, Square Planar  $\text{FeO}_4$  Units“, 28. Tag der Chemie, **2013**, Potsdam (Posterpreis)
- „Molecular Iron(II)-Siloxides with Square-Planar  $\text{FeO}_4$ -Units as Molecular Variants of Natural and Synthetic Iron-Silicates“, CRC Summer School, **2016**, Berlin
- „Molecular Iron(II)-Siloxides with Square-Planar  $\text{FeO}_4$ -Units as Molecular Variants of Natural and Synthetic Iron-Silicates“, 6. EuCheMS, **2016**, Sevilla (Spanien)





## **6.4 Lebenslauf**

Dieser Abschnitt wurde im Rahmen der Veröffentlichung entfernt.



## 6.5 Selbstständigkeitserklärung

Hiermit versichere ich, dass ich die vorliegende Dissertation selbstständig und nur unter Einsatz der angegebenen Hilfsmittel und Quellen am Institut für Chemie der HUMBOLDT-Universität zu Berlin angefertigt habe.

Berlin,

---

Denise Pinkert



## **6.6 Danksagung**

Dieser Abschnitt wurde im Rahmen der Veröffentlichung entfernt.



## 7 Literaturverzeichnis

- [1] J. L. G. Fierro, *Metal Oxides – Chemistry and Applications*, Taylor & Francis, **2006**.
- [2] H. H. Kung, *Metal Oxides Surface Chemistry and Catalysis*, Elsevier Science, Burlington, **1989**.
- [3] J. Marek, H.-P. Trah, Y. Suzuki, J. Yokomuri, *Sensors for Automotive Technology*, VCH: Weinheim, **2003**.
- [4] D. E. Williams, *Sens. Actuators B Chem.* **1999**, 57, 1–16.
- [5] I. E. Wachs, Ed. *Special Issue on “Applications of Supported Metal Oxide Catalysts” Catal. Today*, **1999**.
- [6] C. L. Thomas, *Catalytic Processes and Proven Catalysts*, Academic Press, New York, **1970**.
- [7] W. L. Bragg, *Z. für Krist. – Cryst. Mater.* **2015**, 74, 237–305.
- [8] F. Liebau, *Naturwissenschaften* **1962**, 49, 481–482.
- [9] W. Massa, *RÖMPP Online* **2014**, „Isomorpher Ersatz“.
- [10] R. A. Eggleton, D. B. Tilley, *Clays Clay Miner.* **1998**, 46, 400–413.
- [11] R. A. Eggleton, *Clay Miner.* **1977**, 12, 181–194.
- [12] R. L. Frost, J. T. Kloprogge, *Spectrochim. Acta. A. Mol. Biomol. Spectrosc.* **2000**, 56, 2177–2189.
- [13] R. L. Frost, H. Ruan, J. T. Kloprogge, W. P. Gates, *Thermochim. Acta* **2000**, 346, 63–72.
- [14] H. J. Rösler, *Lehrbuch der Mineralogie*, Dt. Verl. für Grundstoffindustrie, Leipzig, **2002**.
- [15] C. Ma, O. Tschauner, J. R. Beckett, Y. Liu, G. R. Rossman, S. V. Sinogeikin, J. S. Smith, L. A. Taylor, *Geochim. Cosmochim. Acta* **2016**, 184, 240–256.
- [16] W. T. Schaller, *J. Wash. Academy Sci.* **1922**, 7–8.
- [17] A. Pabst, *Am. Mineral.* **1943**, 28, 372–390.
- [18] R. G. Burns, M. G. Clark, A. J. Stone, *Inorg. Chem.* **1966**, 5, 1268–1272.
- [19] I. E. Wachs, *Characterization of Catalytic Materials*, Butterworth-Heinemann, Boston, **1992**.
- [20] D. W. Breck, *Zeolite Molecular Sieves*, Wiley, New York, **1974**.
- [21] L. Puppe, *Chem. Unserer Zeit* **1986**, 20, 117–127.
- [22] W. Loewenstein, *Am. Mineral.* **1954**, 39, 92–96.
- [23] W. M. Meier, *Molecular Sieves*, Society of Chemical Industry, London, **1968**.
- [24] M. Sierka, U. Eichler, J. Datka, J. Sauer, *J. Phys. Chem. B* **1998**, 102, 6397–6404.
- [25] J. Hagen, *Industrial Catalysis: A Practical Approach*, Wiley-VCH, Weinheim, **2006**.
- [26] H. G. Karge, J. Weitkamp, *Zeolites as Catalysts, Sorbents and Detergent Builders*, Elsevier, Amsterdam, **1984**.
- [27] R. Ryoo, S. H. Joo, S. Jun, *J. Phys. Chem. B* **1999**, 103, 7743–7746.
- [28] G. I. Panov, G. A. Sheveleva, A. S. Kharitonov, V. N. Romannikov, L. A. Vostrikova, *Appl. Catal. Gen.* **1992**, 82, 31–36.

- [29] A. Ribera, I. W. C. E. Arends, S. de Vries, J. Pérez-Ramírez, R. A. Sheldon, *J. Catal.* **2000**, *195*, 287–297.
- [30] A. A. Ivanov, V. S. Chernyavsky, M. J. Gross, A. S. Kharitonov, A. K. Uriarte, G. I. Panov, *Appl. Catal. Gen.* **2003**, *249*, 327–343.
- [31] A. Wclaw, K. Nowińska, W. Schwieger, *Appl. Catal. Gen.* **2004**, *270*, 151–156.
- [32] M. F. Fellah, R. A. van Santen, I. Onal, *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 15307–15313.
- [33] L. Li, Q. Meng, J. Wen, J. Wang, G. Tu, C. Xu, F. Zhang, Y. Zhong, W. Zhu, Q. Xiao, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *227*, 252–257.
- [34] M. Stöckmann, F. Konietzki, J. U. Notheis, J. Voss, W. Keune, W. F. Maier, *Appl. Catal. Gen.* **2001**, *208*, 343–358.
- [35] D. Pinkert, C. Limberg, *Chem. – Eur. J.* **2014**, *20*, 9166–9175.
- [36] M. V. Parfenov, E. V. Starokon, L. V. Pirutko, G. I. Panov, *J. Catal.* **2014**, *318*, 14–21.
- [37] M. H. Mahyuddin, A. Staykov, Y. Shiota, K. Yoshizawa, *ACS Catal.* **2016**, *6*, 8321–8331.
- [38] Y. Wang, Q. Zhang, T. Shishido, K. Takehira, *J. Catal.* **2002**, *209*, 186–196.
- [39] H.-Y. Chen, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today* **1998**, *42*, 73–83.
- [40] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Catal. Rev.* **2008**, *50*, 492–531.
- [41] H.-Y. Chen, T. Voskoboinikov, W. M. H. Sachtler, *Catal. Today* **1999**, *54*, 483–494.
- [42] O. Kröcher, M. Devadas, M. Elsener, A. Wokaun, N. Söger, M. Pfeifer, Y. Demel, L. Mussmann, *Appl. Catal. B Environ.* **2006**, *66*, 208–216.
- [43] M. Rivallan, G. Berlier, G. Ricchiardi, A. Zecchina, M.-T. Nechita, U. Olsbye, *Appl. Catal. B Environ.* **2008**, *84*, 204–213.
- [44] H.-Y. Chen, T. Voskoboinikov, W. M. H. Sachtler, *J. Catal.* **1998**, *180*, 171–183.
- [45] V. R. Choudhary, K. Mantri, S. K. Jana, *Microporous Mesoporous Mater.* **2001**, *47*, 179–183.
- [46] X. Feng, W. K. Hall, *Catal. Lett.* **1996**, *41*, 45–46.
- [47] X. Feng, W. Keith Hall, *J. Catal.* **1997**, *166*, 368–376.
- [48] R. Joyner, M. Stockenhuber, *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103*, 5963–5976.
- [49] Q. Xiao, F. Yang, J. Zhuang, G. Qiu, Y. Zhong, W. Zhu, *Microporous Mesoporous Mater.* **2013**, *167*, 38–43.
- [50] P. Marturano, L. Drozdová, A. Kogelbauer, R. Prins, *J. Catal.* **2000**, *192*, 236–247.
- [51] E. Shafia, S. Esposito, M. Armandi, M. Manzoli, E. Garrone, B. Bonelli, *Microporous Mesoporous Mater.* **2016**, *224*, 229–238.
- [52] A. M. Latshaw, W. M. Chance, G. Morrison, K. D. zur Loye, B. O. Wilkins, M. D. Smith, P. S. Whitfield, M. J. Kirkham, S. A. Stoian, H.-C. zur Loye, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 13195–13199.
- [53] M. Eibschütz, U. Ganiel, *Solid State Commun.* **1967**, *5*, 267–270.
- [54] M. W. Schaefer, *Am. Mineral.* **1985**, *70*, 729–736.
- [55] M. Kitamura, B. Shen, S. Banno, N. Morimoto, *Am. Mineral.* **1984**, *69*, 154–160.
- [56] G. I. Panov, *CATTECH* **2000**, *4*, 18–31.
- [57] K. A. Dubkov, N. S. Ovanesyan, A. A. Shteinman, E. V. Starokon, G. I. Panov, *J. Catal.* **2002**, *207*, 341–352.
- [58] A. Zecchina, M. Rivallan, G. Berlier, C. Lamberti, G. Ricchiardi, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2007**, *9*, 3483–3499.



- [59] L. V. Pirutko, V. S. Chernyavsky, E. V. Starokon, A. A. Ivanov, A. S. Kharitonov, G. I. Panov, *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *91*, 174–179.
- [60] S. Bordiga, R. Buzzoni, F. Geobaldo, C. Lamberti, E. Giamello, A. Zecchina, G. Leofanti, G. Petrini, G. Tozzola, G. Vlaic, *J. Catal.* **1996**, *158*, 486–501.
- [61] M. Santhosh Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, U. Bentrup, A. Brückner, *J. Catal.* **2006**, *239*, 173–186.
- [62] J. A. Morice, L. V. C. Rees, *Trans. Faraday Soc.* **1968**, *64*, 1388–1395.
- [63] D. Goldfarb, M. Bernardo, K. G. Strohmaier, D. E. W. Vaughan, H. Thomann, *J. Am. Chem. Soc.* **1994**, *116*, 6344–6353.
- [64] K. Sun, F. Fan, H. Xia, Z. Feng, W.-X. Li, C. Li, *J. Phys. Chem. C* **2008**, *112*, 16036–16041.
- [65] H.-Y. Chen, E.-M. El-Malki, X. Wang, R. A. van Santen, W. M. H. Sachtler, *J. Mol. Catal. Chem.* **2000**, *162*, 159–174.
- [66] M. S. Kumar, M. Schwidder, W. Grünert, A. Brückner, *J. Catal.* **2004**, *227*, 384–397.
- [67] G. D. Pirngruber, J.-D. Grunwaldt, P. K. Roy, J. A. van Bokhoven, O. Safonova, P. Glatzel, *Catal. Today* **2007**, *126*, 127–134.
- [68] M. Høj, M. J. Beier, J.-D. Grunwaldt, S. Dahl, *Appl. Catal. B Environ.* **2009**, *93*, 166–176.
- [69] S. Brandenberger, O. Kröcher, A. Tissler, R. Althoff, *Appl. Catal. B Environ.* **2010**, *95*, 348–357.
- [70] J. A. van Bokhoven, C. Lamberti, *Coord. Chem. Rev.* **2014**, *277–278*, 275–290.
- [71] R. Włodarczyk, J. Sauer, X. Yu, J. A. Boscoboinik, B. Yang, S. Shaikhutdinov, H.-J. Freund, *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 19222–19228.
- [72] L. G. Dainyak, B. B. Zviagina, V. S. Rusakov, V. A. Drits, *Eur. J. Mineral.* **2006**, *18*, 753–764.
- [73] C. Copéret, M. Chabanas, R. Petroff Saint-Arroman, J.-M. Basset, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2003**, *42*, 156–181.
- [74] J. F. Brown, L. H. Vogt, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4313–4317.
- [75] J. F. Brown, *J. Am. Chem. Soc.* **1965**, *87*, 4317–4324.
- [76] F. J. Feher, *J. Am. Chem. Soc.* **1986**, *108*, 3850–3852.
- [77] F. J. Feher, D. A. Newman, J. F. Walzer, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 1741–1748.
- [78] J.-M. Basset, R. Psaro, D. Roberto, R. Ugo, *Modern Surface Organometallic Chemistry*, Wiley-VCH, Weinheim, **2009**.
- [79] P. D. Lickiss, *Adv. Inorg. Chem.* **1995**, *42*, 147–262.
- [80] H. Schmidbaur, M. Schmidt, *J. Am. Chem. Soc.* **1962**, *84*, 3600–3601.
- [81] F. Schindler, H. Schmidbaur, *Angew. Chem. Int. Ed. Engl.* **1967**, *6*, 683–694.
- [82] R. Murugavel, A. Voigt, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, *Chem. Rev.* **1996**, *96*, 2205–2236.
- [83] V. E. Shklover, Y. T. Struchkov, I. V. Karpova, V. A. Odinets, A. A. Zhdanov, *J. Struct. Chem.* **1985**, *26*, 251–258.
- [84] M. A. Hossain, M. B. Hursthouse, *Inorganica Chim. Acta* **1980**, *44*, L259–L260.
- [85] L. King, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1999**, 3225–3228.
- [86] M. B. Hursthouse, M. Motevalli, M. Sanganee, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1991**, 1709–1710.
- [87] M. Motevalli, D. Shah, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1993**, 2849–2855.

- [88] M. Lazell, M. Motevalli, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1997**, 3363–3366.
- [89] I. Abrahams, M. Motevalli, D. Shah, A. C. Sullivan, P. Thornton, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1514–1515.
- [90] M. Motevalli, D. Shah, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *Organometallics* **1994**, *13*, 4109–4112.
- [91] M. B. Hursthouse, M. A. Mazid, M. Motevalli, M. Sanganee, A. C. Sullivan, *J. Organomet. Chem.* **1990**, *381*, C43–C46.
- [92] M. Motevalli, M. Sanganee, P. D. Savage, S. Shah, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 1132–1133.
- [93] M. Lazell, M. Motevalli, S. A. A. Shah, C. K. S. Simon, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1996**, 1449–1454.
- [94] M. Motevalli, D. Shah, S. A. A. Shah, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1994**, 2427–2428.
- [95] L. King, M. Motevalli, A. C. Sullivan, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **2000**, 1357–1362.
- [96] V. Lorenz, A. Fischer, K. Jacob, W. Brüser, F. T. Edelmann, *Chem. – Eur. J.* **2001**, *7*, 848–857.
- [97] S. Giessmann, S. Blaurock, V. Lorenz, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 10956–10958.
- [98] S. Gießmann, S. Blaurock, F. T. Edelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2008**, *634*, 186–189.
- [99] J. Rausch, V. Lorenz, C. G. Hrib, V. Frettlöh, M. Adlung, C. Wickleder, L. Hilfert, P. G. Jones, F. T. Edelmann, *Inorg. Chem.* **2014**, *53*, 11662–11674.
- [100] S. Ehle, V. Brüser, V. Lorenz, C. G. Hrib, K. Saulich, S. Müller, A. Quade, F. T. Edelmann, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, n/a–n/a.
- [101] M. Veith, H. Smail-Bubel, S. Nadig, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, *642*, 204–210.
- [102] M. Veith, F. Şahin, A. Rammo, V. Huch, *Comptes Rendus Chim.* **2009**, *12*, 1181–1188.
- [103] M. Veith, M. Jarczyk, V. Huch, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1997**, *36*, 117–119.
- [104] H.-J. Gosink, H. W. Roesky, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, E. Irmer, R. Herbst-Irmer, *Organometallics* **1994**, *13*, 3420–3426.
- [105] F. Schax, C. Limberg, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2015**, 2060–2064.
- [106] V. Chandrasekhar, R. Thirumoorthi, *Inorg. Chem.* **2009**, *48*, 6236–6241.
- [107] L. King, A. C. Sullivan, *Coord. Chem. Rev.* **1999**, *189*, 19–57.
- [108] M. Veith, A. Rammo, O. Schütt, V. Huch, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 1212–1221.
- [109] K. S. Lokare, N. Frank, B. Braun-Cula, I. Goikoetxea, J. Sauer, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2016**, *55*, 12325–12329.
- [110] F. Schax, B. Braun, C. Limberg, *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, *2014*, 2124–2130.
- [111] F. Schax, E. Bill, C. Herwig, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2014**, *53*, 12741–12745.
- [112] A. Ali, M. Langer, V. Lorenz, C. G. Hrib, L. Hilfert, F. T. Edelmann, *J. Organomet. Chem.* **2015**, *776*, 163–169.
- [113] M. D. Skowronska-Ptasinska, R. Duchateau, R. A. van Santen, G. P. A. Yap, *Organometallics* **2001**, *20*, 3519–3530.
- [114] V. Lorenz, S. Blaurock, H. Görls, F. T. Edelmann, *Organometallics* **2006**, *25*, 5922–5926.

- [115] T. Giovenzana, M. Guidotti, E. Lucenti, A. Orbelli Biroli, L. Sordelli, A. Sironi, R. Ugo, *Organometallics* **2010**, *29*, 6687–6694.
- [116] Y. K. Gun'ko, R. Reilly, F. T. Edelmann, H.-G. Schmidt, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2001**, *40*, 1279–1281.
- [117] R. Duchateau, H. C. L. Abbenhuis, R. A. van Santen, S. K.-H. Thiele, M. F. H. van Tol, *Organometallics* **1998**, *17*, 5222–5224.
- [118] F. J. Feher, T. A. Budzichowski, K. J. Weller, *J. Am. Chem. Soc.* **1989**, *111*, 7288–7289.
- [119] V. Lorenz, A. Fischer, F. T. Edelmann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2000**, *626*, 1728–1730.
- [120] M. T. Hay, B. J. Hainaut, S. J. Geib, *Inorg. Chem. Commun.* **2003**, *6*, 431–434.
- [121] M. T. Hay, S. J. Geib, *Acta Crystallogr. Sect. E Struct. Rep. Online* **2007**, *63*, m445–m446.
- [122] M. T. Hay, S. J. Geib, D. A. Pettner, *Polyhedron* **2009**, *28*, 2183–2186.
- [123] F. Liu, K. D. John, B. L. Scott, R. T. Baker, K. C. Ott, W. Tumas, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2000**, *39*, 3127–3130.
- [124] A. N. Kornev, T. A. Chesnokova, V. V. Semenov, E. V. Zhezlova, L. N. Zakharov, L. G. Klapshina, G. A. Domrachev, V. S. Rusakov, *J. Organomet. Chem.* **1997**, *547*, 113–119.
- [125] T. A. Chesnokova, E. V. Zhezlova, A. N. Kornev, Y. V. Fedotova, L. N. Zakharov, G. K. Fukin, Y. A. Kursky, T. G. Mushtina, G. A. Domrachev, *J. Organomet. Chem.* **2002**, *642*, 20–31.
- [126] M. B. Chambers, S. Groysman, D. Villagrán, D. G. Nocera, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 3159–3169.
- [127] M. M. Olmstead, P. P. Power, S. C. Shoner, *Inorg. Chem.* **1991**, *30*, 2547–2551.
- [128] Y. V. Fedotova, E. V. Zhezlova, T. G. Mushtina, A. N. Kornev, T. A. Chesnokova, G. K. Fukin, L. N. Zakharov, G. A. Domrachev, *Russ. Chem. Bull.* **2003**, *52*, 414–420.
- [129] U. N. Nehete, G. Anantharaman, V. Chandrasekhar, R. Murugavel, M. G. Walawalkar, H. W. Roesky, D. Vidovic, J. Magull, K. Samwer, B. Sass, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2004**, *43*, 3832–3835.
- [130] U. N. Nehete, H. W. Roesky, H. Zhu, S. Nembenna, H.-G. Schmidt, M. Noltemeyer, D. Bogdanov, K. Samwer, *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 7243–7248.
- [131] A. N. Bilyachenko, A. A. Korlyukov, M. M. Levitskii, M. Yu. Antipin, B. G. Zavin, *Russ. Chem. Bull. Int. Ed.* **2007**, *56*, 543–545.
- [132] W. R. Scheidt, C. A. Reed, *Chem. Rev.* **1981**, *81*, 543–555.
- [133] R. M. Hazen, C. W. Burnham, *Am. Mineral.* **1974**, *59*, 1166–1176.
- [134] Y. Tsujimoto, C. Tassel, N. Hayashi, T. Watanabe, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Ceretti, C. Ritter, W. Paulus, *Nature* **2007**, *450*, 1062–1065.
- [135] H. Kageyama, T. Watanabe, Y. Tsujimoto, A. Kitada, Y. Sumida, K. Kanamori, K. Yoshimura, N. Hayashi, S. Muranaka, M. Takano, et al., *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 5740–5745.
- [136] C. Tassel, J. M. Pruneda, N. Hayashi, T. Watanabe, A. Kitada, Y. Tsujimoto, H. Kageyama, K. Yoshimura, M. Takano, M. Nishi, et al., *J. Am. Chem. Soc.* **2009**, *131*, 221–229.
- [137] R. K. Rastsvetaeva, *Crystallogr. Rep.* **2007**, *52*, 47–64.
- [138] E. Dixon, M. A. Hayward, *Inorg. Chem.* **2010**, *49*, 9649–9654.
- [139] O. Johnsen, J. D. Grice, *Can. Mineral.* **1999**, 865–891.

- [140] X. Wurzenberger, H. Piotrowski, P. Klüfers, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2011**, *50*, 4974–4978.
- [141] S. A. Cantalupo, S. R. Fiedler, M. P. Shores, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2012**, *51*, 1000–1005.
- [142] P. L. Holland, *Nat. Chem.* **2011**, *3*, 507–508.
- [143] L. Tahsini, S. E. Specht, J. S. Lum, J. J. M. Nelson, A. F. Long, J. A. Golen, A. L. Rheingold, L. H. Doerrer, *Inorg. Chem.* **2013**, *52*, 14050–14063.
- [144] M. E. Pascualini, N. V. D. Russo, A. E. Thuijs, A. Ozarowski, S. A. Stoian, K. A. Abboud, G. Christou, A. S. Veige, *Chem. Sci.* **2015**, *6*, 608–612.
- [145] N. Winkhofer, H. W. Roesky, M. Noltemeyer, W. T. Robinson, *Angew. Chem. Int. Ed.* **1992**, *31*, 599–601.
- [146] R. M. Hazen, L. W. Finger, *Am. Mineral.* **1983**, 595–603.
- [147] P. Gütllich, *Chem. Unserer Zeit* **1970**, *4*, 133–144.
- [148] P. Gütllich, *Chem. Unserer Zeit* **1971**, *5*, 131–141.
- [149] P. Gütllich, E. Bill, A. X. Trautwein, *Mössbauer Spectroscopy and Transition Metal Chemistry*, Springer-Verlag, Berlin, **2011**.
- [150] M. E. Pascualini, S. A. Stoian, A. Ozarowski, K. A. Abboud, A. S. Veige, *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 5191–5200.
- [151] M. G. Clark, G. M. Bancroft, A. J. Stone, *J. Chem. Phys.* **1967**, *47*, 4250–4261.
- [152] D. Pinkert, S. Demeshko, F. Schax, B. Braun, F. Meyer, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2013**, *52*, 5155–5158.
- [153] H. Seki, Y. Abe, T. Gunji, *J. Organomet. Chem.* **2011**, *696*, 846–851.
- [154] I. Abrahams, M. Lazell, M. Motevalli, C. K. Simon, A. C. Sullivan, *Chem. Heterocycl. Compd.* **1999**, *35*, 954–964.
- [155] B. T. Kilbourn, H. M. Powell, *J. Chem. Soc. Inorg. Phys. Theor.* **1970**, 1688–1693.
- [156] M. C. Browning, J. R. Mellor, D. J. Morgan, S. a. J. Pratt, L. E. Sutton, L. M. Venanzi, *J. Chem. Soc. Resumed* **1962**, 693–703.
- [157] E. C. Alyea, G. Ferguson, B. L. Ruhl, R. Shakya, *Polyhedron* **1987**, *6*, 1223–1227.
- [158] B. T. Kilbourn, H. M. Powell, J. A. C. Darbyshire, *Proc. Chem. Soc.* **1963**, 207–208.
- [159] K. E. Holmes, P. F. Kelly, M. R. J. Elsegood, *Cryst. Eng. Comm.* **2002**, *4*, 545–547.
- [160] P. Giannoccaro, G. Vasapollo, C. F. Nobile, A. Sacco, *Inorganica Chim. Acta* **1982**, *61*, 69–75.
- [161] D. F. Evans, *J. Chem. Soc.* **1959**, 2003–2005.
- [162] E. M. Schubert, *J. Chem. Educ.* **1992**, *69*, 62.
- [163] B. E. R. Snyder, P. Vanelderen, M. L. Bols, S. D. Hallaert, L. H. Böttger, L. Ungur, K. Pierloot, R. A. Schoonheydt, B. F. Sels, E. I. Solomon, *Nature* **2016**, *536*, 317–321.
- [164] E. I. Solomon, E. G. Pavel, K. E. Loeb, C. Campochiaro, *Coord. Chem. Rev.* **1995**, *144*, 369–460.
- [165] D. Pinkert, M. Keck, S. G. Tabrizi, C. Herwig, F. Beckmann, B. Braun-Cula, M. Kaupp, C. Limberg, *Chem. Commun.* **2017**, *53*, 8081–8084.
- [166] J. Shen, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, **2014**, *50*, 2579–2581.
- [167] E. S. Akturk, G. P. A. Yap, K. H. Theopold, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 14974–14977.
- [168] Q. Zhu, S. L. Wegener, C. Xie, O. Uche, M. Neurock, T. J. Marks, *Nat. Chem.* **2012**, *5*, 104–109.
- [169] H. A. Dailey, M. G. Finnegan, M. K. Johnson, *Biochemistry (Mosc.)* **1994**, *33*, 403–407.

- [170] W. Fu, R. F. Jack, T. V. Morgan, D. R. Dean, M. K. Johnson, *Biochemistry (Mosc.)* **1994**, *33*, 13455–13463.
- [171] F. Schax, S. Suhr, E. Bill, B. Braun, C. Herwig, C. Limberg, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2015**, *54*, 1352–1356.
- [172] M. Rolff, F. Tuczec, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2008**, *47*, 2344–2347.
- [173] J. P. Emerson, E. R. Farquhar, L. Que, *Angew. Chem. Int. Ed.* **2007**, *46*, 8553–8556.
- [174] W. J. Evans, R. N. R. Broomhall-dillard, D. Simon, J. W. Ziller, *J. Coord. Chem.* **1999**, *46*, 347–354.
- [175] H. Irving, R. J. P. Williams, *Nature* **1948**, 746–747.
- [176] H. Irving, R. J. P. Williams, *J. Chem. Soc. Resumed* **1953**, 3192–3210.
- [177] J. P. Glusker, *Adv. Protein Chem.* **1991**, *42*, 1–76.
- [178] K. J. Waldron, N. J. Robinson, *Nat. Rev. Microbiol.* **2009**, *7*, 25–35.
- [179] K. J. Waldron, J. C. Rutherford, D. Ford, N. J. Robinson, *Nature* **2009**, *460*, 823–830.
- [180] T. Dudev, C. Lim, *Chem. Rev.* **2014**, *114*, 538–556.
- [181] A. W. Foster, D. Osman, N. J. Robinson, *J. Biol. Chem.* **2014**, *289*, 28095–28103.
- [182] G. R. Fulmer, A. J. M. Miller, N. H. Sherden, H. E. Gottlieb, A. Nudelman, B. M. Stoltz, J. E. Bercaw, K. I. Goldberg, *Organometallics* **2010**, *29*, 2176–2179.
- [183] G. A. Bain, J. F. Berry, *J. Chem. Educ.* **2008**, *85*, 532.
- [184] T. Ayers, R. Turk, C. Lane, J. Goins, D. Jameson, S. J. Slattery, *Inorganica Chim. Acta* **2004**, *357*, 202–206.
- [185] H. Lueken, *Magnetochemie*, Teubner, Stuttgart, **1999**.
- [186] M. J. Frisch, G. W. Trucks, H. B. Schlegel, G. E. Scuseria, M. A. Robb, J. R. Cheeseman, G. Scalmani, V. Barone, B. Mennucci, G. A. Petersson, H. Nakatsuji, M. Caricato, X. Li, H. P. Hratchian, A. F. Izmaylov, J. Bloino, G. Zheng, J. L. Sonnenberg, M. Hada, M. Ehara, K. Toyota, R. Fukuda, J. Hasegawa, M. Ishida, T. Nakajima, Y. Honda, O. Kitao, H. Nakai, T. Vreven, J. A. Montgomery, Jr., J. E. Peralta, F. Ogliaro, M. Bearpark, J. J. Heyd, E. Brothers, K. N. Kudin, V. N. Staroverov, T. Keith, R. Kobayashi, J. Normand, K. Raghavachari, A. Rendell, J. C. Burant, S. S. Iyengar, J. Tomasi, M. Cossi, N. Rega, J. M. Millam, M. Klene, J. E. Knox, J. B. Cross, V. Bakken, C. Adamo, J. Jaramillo, R. Gomperts, R. E. Stratmann, O. Yazyev, A. J. Austin, R. Cammi, C. Pomelli, J. W. Ochterski, R. L. Martin, K. Morokuma, V. G. Zakrzewski, G. A. Voth, P. Salvador, J. J. Dannenberg, S. Dapprich, A. D. Daniels, O. Farkas, J. B. Foresman, J. V. Ortiz, J. Cioslowski, D. J. Fox, *Gaussian 09*, Gaussian Inc., Wallingford CT, **2010**.
- [187] A. D. Becke, *Phys. Rev. A* **1988**, *38*, 3098–3100.
- [188] C. Lee, W. Yang, R. G. Parr, *Phys. Rev. B* **1988**, *37*, 785–789.
- [189] A. D. Becke, *J. Chem. Phys.* **1993**, *98*, 5648–5652.
- [190] F. Weigend, R. Ahlrichs, *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2005**, *7*, 3297–3305.
- [191] D. Feller, *J. Comput. Chem.* **1996**, *17*, 1571–1586.
- [192] K. L. Schuchardt, B. T. Didier, T. Elsethagen, L. Sun, V. Gurumoorthi, J. Chase, J. Li, T. L. Windus, *J. Chem. Inf. Model.* **2007**, *47*, 1045–1052.